

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-516804
(P2001-516804A)

(43) 公表日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 32/00		C 0 8 F 32/00	2 H 0 2 5
2/46		2/46	4 J 0 1 1
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 J 0 3 2
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 121 頁)

(21) 出願番号 特願2000-512109(P2000-512109)
(86) (22) 出願日 平成10年9月3日(1998.9.3)
(85) 翻訳文提出日 平成12年2月22日(2000.2.22)
(86) 国際出願番号 PCT/US98/18353
(87) 国際公開番号 WO99/14635
(87) 国際公開日 平成11年3月25日(1999.3.25)
(31) 優先権主張番号 08/928,900
(32) 優先日 平成9年9月12日(1997.9.12)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニ
ー
アメリカ合衆国 ノース・カロライナ
28217-4548 シャーロット、ウエスト・
ティヴォラ・ロード 2730、コリシュー
ム・センター 4
(72) 発明者 ブライアン・エル・グッドール
アメリカ合衆国 オハイオ州 44333 ア
クロン、クローパー・ヒル・ロード 3959
(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸不安定性ペンダント基を有する多環式ポリマーからなるフォトレジスト組成物

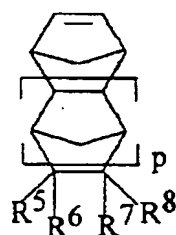
(57) 【要約】

本発明は、光酸開始剤と、酸不安定性ペンダント基を含む有する繰返し単位からなる多環式ポリマーとからなる感放射線性フォトレジスト組成物に関する。結像性放射線源に露光すると、光酸開始剤が酸を発生させ、この酸が酸不安定性ペンダント基を切断し、ポリマー中に極性変化を生じさせる。このポリマーは、結像性放射線源に露光された部分が水性塩基に可溶性となる。

【特許請求の範囲】

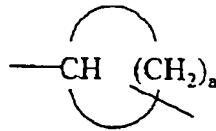
【請求項1】 光酸開始剤、任意の溶解抑制剤、および少なくとも二種類の多環式繰返し単位からなりそして該繰返し単位の1つが酸不安定性ペンダント基を有し、もう一方がペンダント極性官能基を有するコポリマーからなるフォトレジスト組成物であり、ここで該極性官能基を有する繰返し単位が以下構造：

【化1】



ここで R^5 から R^8 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、および $-(A)_n-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-OR'$ 基、 $-(A)_n-OC(O)R'$ 基、 $-(A)_n-OC(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(O)R'$ 基、 $-(A)_n-OC(O)C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-O-A'-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(O)-O-A'-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(O)-O-A'-OC(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(O)-O-A'-O-A'-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(O)-O-A'-OC(O)C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-C(R')_2CH(R')C(O)OR'$ 基、および $-(A)_n-C(R')_2CH(C(O)OR')_2$ 基から選択される極性置換基よりなる群から選択される置換基を表し、ここで n は 0 または 1 であり、 p は 0 から 5 の間の整数であり、 $-A-$ および $-A'-$ はそれぞれ直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキレン、($C_2 \sim C_{10}$) アルキレンエーテル、ポリエーテル、環式エーテル、環式ジエーテルまたは下記式によって表される環式基：

【化2】

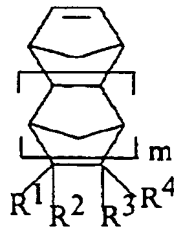


ここで a は2から7の間の整数であり、そして R' は水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルコシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ($C_4 \sim C_{20}$) 脂環式部分、環式エーテル、環式ジエーテル、環式ケトン、および環式エステル (ラクトン) よりなる群から選択される二価のラジカルを表し、ただし R' がアルキル、ラクトン、脂環式または環式ケトンであるとき、 $-A-$ 基は存在しなければならずそしてアルキレンラジカルを表すことはできないものとする、

によって表されるモノマーから重合される、ことを特徴とするフォトレジスト組成物。

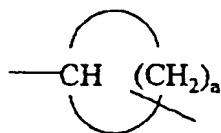
【請求項2】 該ポリマーが下記構造：

【化3】



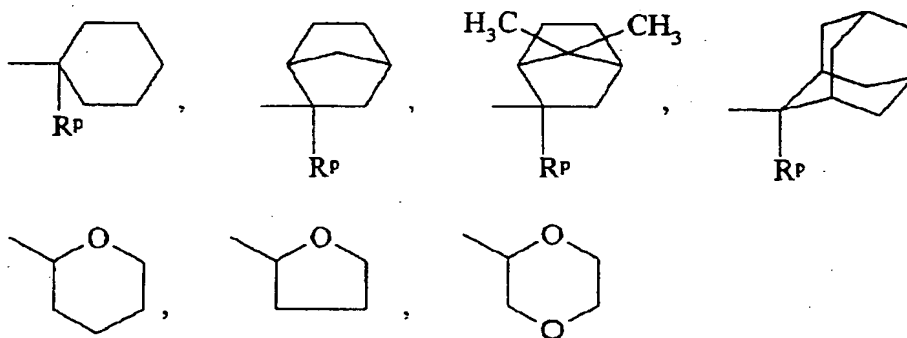
ここで R^1 から R^4 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、 $-(A)_n C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n C(O) OR$ 、 $-(A)_n -OR$ 、 $-(A)_n -OC(O) R$ 、 $-(A)_n -C(O) R$ 、 $-(A)_n -OC(O) OR$ 、 $-(A)_n -OCH_2 C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OCH_2 C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(R)_2 CH(R) (C(O) OR^{**})$ 、および $-(A)_n -C(R)_2 CH(C(O) OR^{**})_2$ よりなる群から選択される置換基を表し、ここで n は0か1、 m は0から5の間の整数、 $-A-$ および $-A'-$ はそれぞれ独立に、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキレン、($C_2 \sim C_{10}$) アルキレンエーテル、ポリエーテル、または下記式によって表される環式基：

【化4】



ここで a は2から7の間の整数であり、 R は水素または直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、および R^* は光酸開始剤によって切断可能で且つ $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^p)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^p)OC(CH_3)_3$ 、または下記環式基：

【化5】

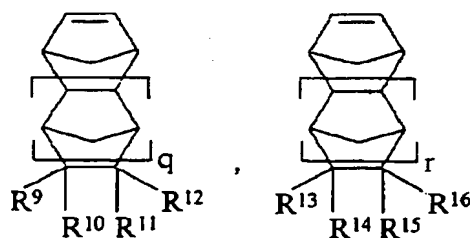


ここで R^p は水素または直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_5$) アルキル基を表し、 R^* はそれぞれ独立に、 R と R^* を表し、 R^1 から R^4 のうちの少なくとも一つは該酸不安定基を含有する置換基から選択される、よりなる群から選択される酸不安定基を表す、

によって表される少なくとも一つの酸不安定基置換多環式モノマーから重合される、請求項1の組成物。

【請求項3】 該多環式ポリマーが、下記構造式：

【化6】



ここで R^9 から R^{16} はそれぞれ独立に、水素および直線状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルを表し、但し R^9 から R^{12} の少なくとも一つは構造式： $-(CH_2)$

n C(O)OHによって表されるカルボン酸置換基を表すものとする、ここで n は0から10の間の整数であり、 q と r は0から5の間の整数である、によって表される一つ以上のモノマーから重合される繰返し単位を包含する、請求項2の組成物。

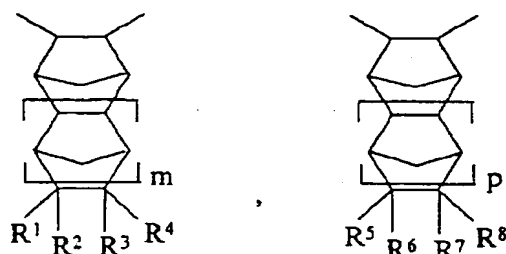
【請求項4】 該モノマーが開環重合によって重合され開環重合体を得る、請求項1、2または3の組成物。

【請求項5】 該開環重合体が水素化される、請求項4の組成物。

【請求項6】 該モノマーが遊離ラジカル重合によって重合される、請求項2の組成物。

【請求項7】 該重合体が下記式：

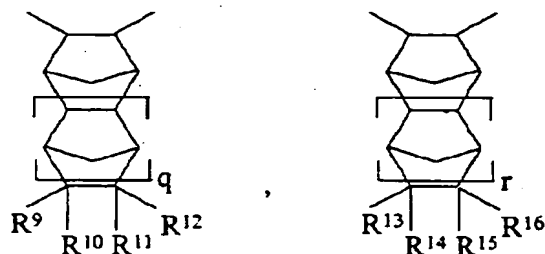
【化7】



ここで R^1 から R^8 、 m および p の定義は前述の通りである、
によって表される繰返し単位からなる、請求項1、2または3の組成物。

【請求項8】 該ポリマーが下記式：

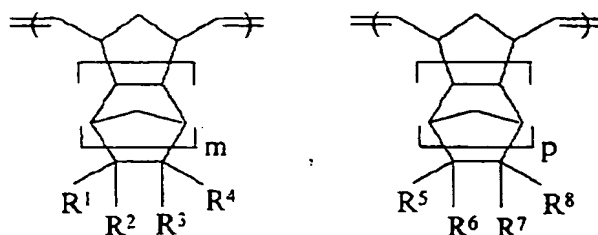
【化8】



ここで R^9 から R^{16} の定義は前述の通りである、
によって表される基から選択される少なくとも一つの繰返し単位をさらに含有する、請求項7の組成物。

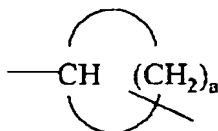
【請求項9】 該ポリマーが下記構造式：

【化9】



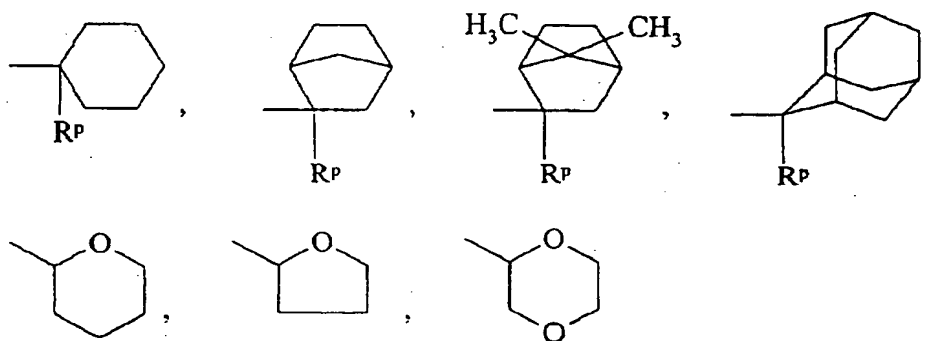
ここで R^1 から R^4 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、 $-(A)_n C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n C(O)OR$ 、 $-(A)_n -OR$ 、 $-(A)_n -OC(O)R$ 、 $-(A)_n -C(O)R$ 、 $-(A)_n -OC(O)OR$ 、 $-(A)_n -OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n -C(O)O-A' -OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n -OC(O)-A' -C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n -C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、および $-(A)_n -C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$ よりなる群から選択される置換基を表し、そして R^5 から R^8 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルよりなる群から選択される置換基を表し、そして R^5 から R^8 の少なくとも一つは $-(A)_n -C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -OR'$ 基、 $-(A)_n -OC(O)R'$ 基、 $-(A)_n -OC(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)R'$ 基、 $-(A)_n -OC(O)C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -O-A' -C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -OC(O)-A' -C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)O-A' -C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)-A' -OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)O-A' -OC(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)O-A' -O-A' -C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O)O-A' -OC(O)C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n -C(R')_2CH(R')(C(O)OR')$ 基、および $-(A)_n -C(R')_2CH(C(O)OR')_2$ 基によって表される極性置換基でなければならず； $-A-$ および $-A'-$ はそれぞれ直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキレン、($C_2 \sim C_{10}$) アルキレンエーテル、ポリエーテル、環式エーテル、環式ジエーテルまたは下記式：

【化10】



ここで a は 2 から 7 の間の整数であり、 n はそれぞれ 0 か 1 であり、 m と p はそれぞれ独立に、0 から 5 の間の整数であり、 R は水素または直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルであり、 R^* は $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^p)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^p)OC(CH_3)_3$ 、または下記環式基：

【化 1 1】



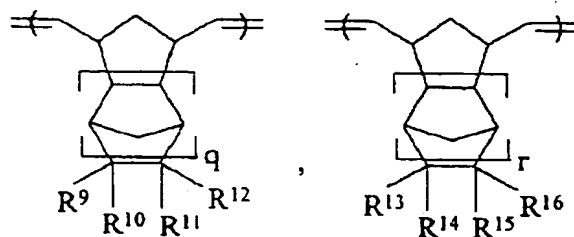
ここで R^p は水素または直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_5$) アルキル基を表し、 R^* はそれぞれ R と R^* を表し、そして R^1 から R^4 のうちの少なくとも一つは該酸不安定基を含有する置換基から選択されることが必須であり、そして R'' は水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルコキシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ($C_4 \sim C_{20}$) 脂環式部分、環式エーテル、環式ケトン、および環式エステル (ラクトン) から選択される置換基を表し、ただし R'' がアルキル、ラクトン、脂環式または環式ケトンであるとき、 $-A-$ 基は存在しなければならずそしてアルキレンラジカルを表すことはできないものとする、

よりなる群から選択される光酸開始剤によって切断可能な酸不安定性基を表す、
よりなる群から選択される二価のラジカルを表す、

によって表される繰返し単位からなる開環重合体である、請求項 1 の組成物

【請求項 10】 該開環重合体が、下記構造式：

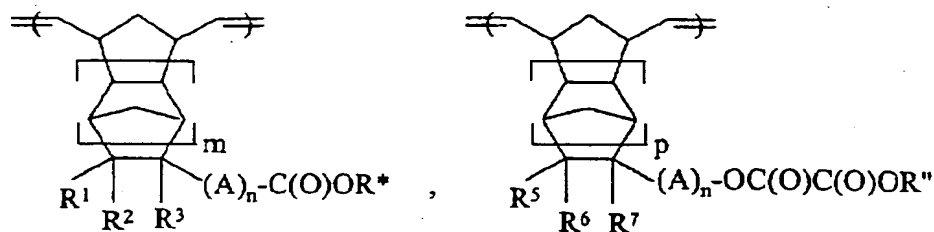
【化 1 2】



ここで R^9 から R^{16} はそれぞれ独立に、水素および直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルを表し、但し R^9 から R^{12} の少なくとも一つは構造式： $-(CH_2)_n C(O)OH$ によって表されるカルボン酸置換基を表すものとする、ここで n は0から10の間の整数であり、 q と r は独立に0から5の間の整数である、によって表される基から選択される少なくとも一つの繰返し単位をさらに含有する、請求項9の組成物。

【請求項11】 該コポリマーが下記構造式：

【化13】



ここで R^* は $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、1-メチル-1-シクロヘキシル、イソボルニル、2-メチル-2-イソボルニル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、3-オキソシクロヘキサノニル、メバロン酸ラクトニル、1-エトキシエチル、1-*t*-ブトキシエチル、ジシクロプロピルメチル (Dcpm) 基およびジメチルシクロプロピルメチル (Dmcp) 基よりなる群から選択される光酸開始剤によって切断可能な部分であり、そして R^{*} は直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルから選択される、

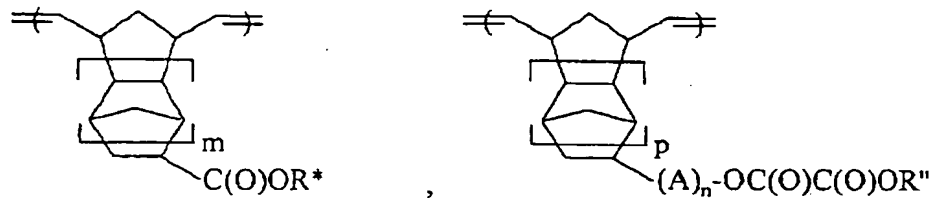
によって表される繰返し単位からなる、請求項9の組成物。

【請求項12】 R^1 から R^3 および R^5 から R^7 は水素または直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルであり、そして R^{*} は直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim$

C₁₀) アルキルである、請求項11の組成物。

【請求項13】 該開環重合体が下記構造式：

【化14】



ここで m と p はそれぞれ独立に、0か1であり、 n は1であり、そして A は炭素数が1～10であるアルキレン基である、

によって表される繰返し単位からなる、請求項12の組成物。

【請求項14】 R^* は t -ブチルであり、 A はメチレン基であり、そして R'' は直鎖状または分鎖状($C_1 \sim C_5$)アルキルから選択される、請求項13の組成物。

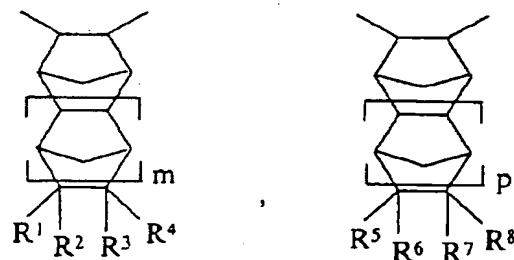
【請求項15】 該開環重合体の主鎖中の不飽和が水素化されている、請求項9、10、11、12、13、または14のポリマー。

【請求項16】 該開環重合体の主鎖中の不飽和の90%以上が水素化されている、請求項15のポリマー。

【請求項17】 該開環重合体の主鎖中の不飽和の実質的に100%が水素化されている、請求項16のポリマー。

【請求項18】 光酸開始剤、任意の溶解抑制剤、および下記構造式：

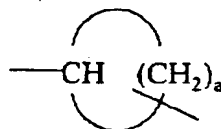
【化15】



ここで R^1 から R^4 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキル、 $-(A)_n C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n C(O)OR$ 、 $-(A)_n -OR$ 、 $-(A)_n -OC(O)R$ 、 $-(A)_n -C(O)R$ 、 $-(A)_n -OC(O)OR$ 、 $-($

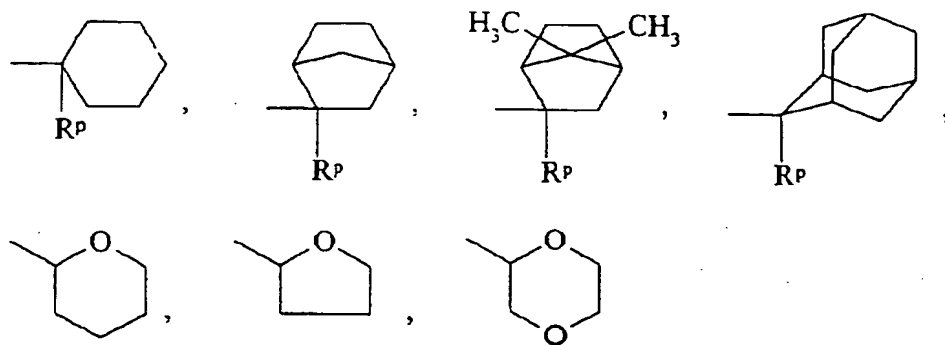
$A) n-OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR^*$ 、 $-(A)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、および $-(A)_n-C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$ よりなる群から選択される置換基を表し、そして R^5 から R^8 はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキルよりなる群から選択される置換基を表し、そして R^5 から R^8 の少なくとも一つは $-(A)_n-C(O)OR'$ 基、 $-(A)_n-OR''$ 基、 $-(A)_n-OC(O)R''$ 基、 $-(A)_n-OC(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)R''$ 基、 $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$ 基、 $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$ 基、および $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$ 基によって表される極性置換基から選択されることが必須であり； $-A-$ および $-A'-$ はそれぞれ独立に、直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキレン、($C_2 \sim C_{10}$)アルキレンエーテル、ポリエーテル、環式エーテル、環式ジエーテルまたは下記式によって表される環式基：

【化16】



ここで a は2から7の間の整数であり、 n はそれぞれ独立に、0か1であり、 m および p はそれぞれ独立に、0から5の間の整数であり、 R は水素または直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキルを表し、 R^* は $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^p)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^p)OC(CH_3)_3$ 、または下記環式基：

【化17】



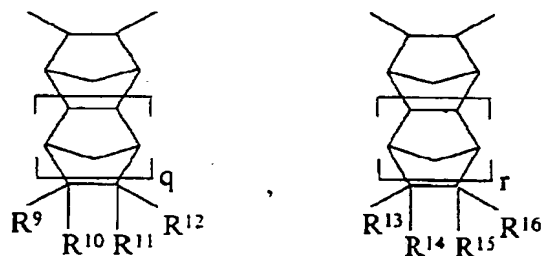
ここで R^p は水素または直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_5$) アルキル基を表し、 R^* はそれぞれ独立に、 R と R^* を表し、そして R^1 から R^4 のうちの少なくとも一つは該酸不安定基を含有する置換基から選択されることが必須であり、そして R' は水素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルコキシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式 ($C_4 \sim C_{20}$) 脂環式部分、環式エーテル、環式ケトン、および環式エステル (ラクトン) から選択される置換基を表し、ただし R'' がアルキル、ラクトン、脂環式または環式ケトンであるとき、 $-A-$ 基は存在しなければならずそしてアルキレンラジカルを表すことはできないものとする、

よりなる群から選択される光酸開始剤によって切断可能な酸不安定性基を表す、
よりなる群から選択される二価のラジカルを表す、

によって表される多環式繰返し単位からなるコポリマー、を含有してなるフォトレジスト組成物。

【請求項 19】 該コポリマーが、下記構造式：

【化 18】

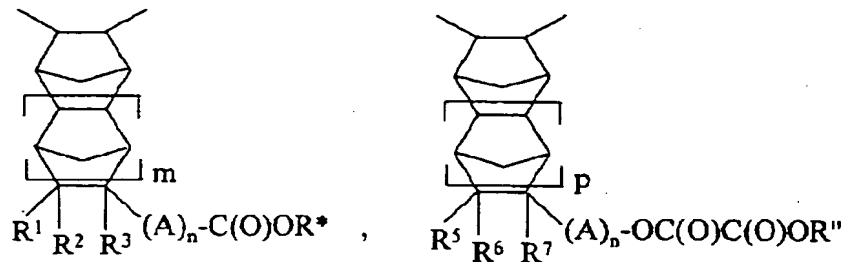


ここで R^9 から R^{16} はそれぞれ水素および直線状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルを表し、但し R^9 から R^{12} の少なくとも一つは構造式： $-(CH_2)_nC(O)OH$ によって表されるカルボン酸置換基を表すものとする、ここで n は0から

10の間の整数であり、 q と r は独立に0から5の間の整数である、によって表される基から選択される少なくとも一つの繰返し単位をさらに含有する、請求項18の組成物。

【請求項20】 該コポリマーが下記構造式：

【化19】



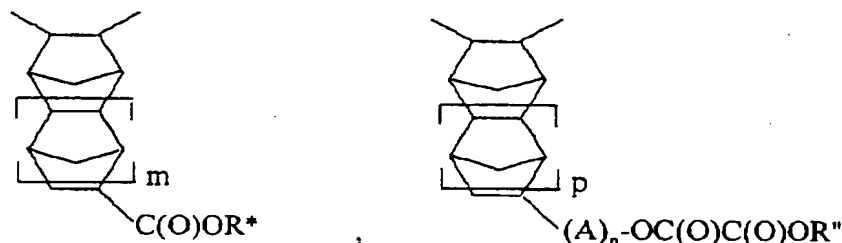
ここで R^* は $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、1-メチル-1-シクロヘキシル、イソボルニル、2-メチル-2-イソボルニル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、3-オキソシクロヘキサノニル、メバロン酸ラクtonニル、1-エトキシエチル、1-*t*-ブトキシエチル、ジシクロプロピルメチル(Dcpm)基およびジメチルシクロプロピルメチル(Dmcp)基よりなる群から選択される光酸開始剤によって切断可能な部分であり、そして R' は直鎖状および分鎖状($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$)アルキルから選択される、

によって表される繰返し単位からなる、請求項18の組成物。

【請求項21】 R^1 から R^3 および R^5 から R^7 は水素または直鎖状または分鎖状($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$)アルキルであり、そして R' は直鎖状または分鎖状($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$)アルキルである、請求項20の組成物。

【請求項22】 該コポリマーが下記構造式：

【化20】



ここでmとpはそれぞれ独立に、0か1であり、nは1であり、そしてAは炭素数が1～10であるアルキレン基である、

によって表される繰返し単位からなる、請求項21の組成物。

【請求項23】 R*はt-ブチルであり、Aはメチレン基であり、そしてR'は直鎖状または分鎖状(C₁～C₅)アルキルから選択される、請求項22の組成物。

【請求項24】 該ポリマーが該酸不安定基を含有する繰返し単位を5～100モル%の量で含有する、請求項1、2、3、5、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20または21の組成物。

【請求項25】 該ポリマーが該酸不安定基を含有する繰返し単位を20～90モル%の量で含有する、請求項24の組成物。

【請求項26】 該ポリマーが該酸不安定基を含有する繰返し単位を30～70モル%の量で含有する、請求項25の組成物。

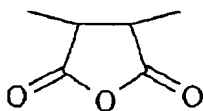
【請求項27】 該ポリマーが該酸不安定基を含有する繰返し単位を5～100モル%の量で含有する、請求項25の組成物。

【請求項28】 該ポリマーが、その末端基のうちの少なくとも一つにパーフルオロフェニルペンダント基を有する、請求項7、8、18、19、20、21、22、または23のポリマー。

【請求項29】 該多環式ポリマーが、無水マレイン酸から重合された繰返し単位を包含する、請求項1、2、または3のポリマー。

【請求項30】 該ポリマーが下記式

【化21】



によって表される繰返し単位を包含する、請求項7、8、18、19、20、21、22、または23のポリマー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****発明の背景****発明の技術分野**

本発明は多環式ポリマー、および集積回路の製造におけるフォトレジストとしてのその使用法に関する。さらに詳しくは、本発明は多環式ポリマーとカチオン光開始剤からなるフォトレジスト組成物に指向されている。該多環式ポリマーは、ポリマー主鎖からぶら下がっている反復酸不安定性基を有する。該酸不安定性基を選択的に切断することによってポリマーの主鎖に沿って反復極性基を形成することができる。該ポリマーは、結像性放射線の短波長に対して透明であり、反応性イオンエッチングに対する耐性を示す。

【0002】**発明の背景**

集積回路（IC's）は、様々な電子機器の製造において最も重要な存在である。該集積回路は、適当な基板（例えばシリコンウェーハ）上に、選択的にパターン成形されることによって回路や系統連系を形成して特定の電気的作用を発現する導電性、半導電性、非導電性層の交番帯域や連係帯域が継続的に形成されることによって製造される。集積回路のパターン形成は、当該技術分野で周知である様々なリソグラフィー技術に従って実施される。紫外線（UV）光や深紫外線や他の放射線を用いたフォトリソグラフィーは、集積回路機器の製造に用いられる基本的且つ重要な技術である。感光性ポリマーフィルム（フォトレジスト）をウェーハの表面に塗布し乾燥させる。次に、所望のパターン形成情報を有するフォトマスクを上記フォトレジストフィルムの上に密着させる。該フォトレジストは、紫外線光、電子ビーム、X線、またはイオンビームを含む様々な種類の結像放射線の内の一つを該フォトマスクを介して照射される。放射線を照射した直後に、該フォトレジストに化学変化が起こり、同時に溶解度にも変化が見られる。照射後、該ウェーハを溶液に浸漬し、現像（例えば、露光部か非露光部のどちらかを選択的に除去）して上記感光性ポリマーフィルム内にパターン化された像を作り出す。使用するポリマーの種類あるいは現像溶液の極性に依って、フィルムの

露光部か非露光部のどちらかが現像処理において除去されて被覆されていた基板が露出し、パターン化された露出したあるいは不必要な基板材料がエッチング処理によって除去または変化させられることによって該ウェーハの機能層内に所望のパターンが残される。エッチングは、プラズマエッチング、スパッターエッチング、および反応性イオンエッチング（RIE）によって実施される。残ったフォトリソ材料は、上記エッチング処理に対する保護層として機能する。この残ったフォトリソ材料を除去することによりパターン化された回路が出来上がる。

【0003】

パターン化されたIC機器の製造において、該ウェーハ上に複数の異なる層をエッチングする方法は、関連する最も重要な工程の内に含まれる。その一つは基板とパターン化されたレジストを化学薬品浴に浸し、該レジスト自体には影響を及ぼさずに、露出した基板の表面だけを腐食させる方法である。この「湿式」化学処理法には、エッチングされた表面上に明確に規定されたエッジを作り出すことが困難であるという問題がある。これはレジスト材料の化学的なアンダーカッティングと等方的な像の形成によるものである。言い換えれば、慣用の化学処理法では、目下の処理必要条件に見合った最適な寸法仕様を得るために必要と考えられる方向選択性（異方性）は提供されない。加えて、該湿式法には望ましくない環境分岐や安全分岐という問題も付随する。

【0004】

様々な「乾式」法が開発されて上記湿式化学法の欠点を解決した。そのような乾式法には、一般にチャンバー内に気体を通過させる工程と、該気体の存在下で二つの電極間に特定の電位を加えることによって該気体をイオン化する工程が含まれる。該電位によって発生したイオン種を含有するプラズマは、チャンバー内に設置された基板をエッチングするのに利用される。該プラズマ中に発生したイオン種は、該イオン種が表面から除去される揮発性の生成物を形成する表面材料と相互作用する露出した基板に対して向けられている。乾式エッチングの代表的な例は、プラズマエッチング、スパッターエッチングおよび反応性イオンエッチングである。

反応性イオンエッチングによって、基板内において明確に規定された垂直壁断面だけでなく、基板間のエッチングの一貫性が提供される。これらの利点により、反応性イオンエッチング技術はICの製造において標準となった。

【0005】

二種類のフォトレジスト、つまりネガ型フォトレジストとポジ型フォトレジストが工業において利用されている。ネガ型フォトレジストは、結像放射線を照射されると、重合や架橋を起こしたり、あるいは露光部が現像液に対して不溶性になるというように溶解度特性が変化する。非露光部は可溶性のままであり、洗い流される。ポジ型レジストはこれとは反対に作用し、結像放射線に照射されると現像溶液に可溶性になる。

【0006】

ポジ型フォトレジスト材料の内の一つはフェノールホルムアルデヒドノボラックポリマーを基本とする。特定の例は、m-クレゾールホルムアルデヒドノボラックポリマー組成物とジアゾケトン（2-ジアゾ-1-ナフトール-5-スルホン酸エステル）からなる商業的に利用されているシプレイ（Shipley）AZ1350材料である。結像放射線を照射されると、該ジアゾケトンはカルボン酸に変化し、次にこのカルボン酸がフェノールポリマーを弱水性塩基現像液に容易に溶解する物質に変化させる。

【0007】

イトウらに対する米国特許第4,491,628号には、酸発生性光開始剤と酸不安定性ペンダント基を有するポリマーとを有するポジ型およびネガ型フォトレジスト組成物が開示されている。発生した酸の各々が複数の酸不安定性基の脱保護を起すため、この方法は、全光化学法の量子収量を増加させる役割を果たす化学増幅として知られている。開示されているポリマーには、酸分解を経てそれらの前駆体とは溶解度が異なる生成物を生成する反復ペンダント基で置換されている、ポリスチレン、ポリビニルベンゾエートおよびポリアクリレートの如きビニルポリマーが包含される。好ましい酸不安定性ペンダント基には、カルボン酸のt-ブチルエステルとフェノールのt-ブチルカーボネートが包含される。使用される現像溶液の性質に依って、該フォトレジストをポジ型にもネガ型にもする

ことができる。

【0008】

エレクトロニクス産業の傾向は、より高速でより消費電力の少ないICを常時求めている。この基準を満たすには、ICはより小さくしなければならない。導電性経路（例えば、線）はより細く、そして該経路同士はより近接していなければならない。製作されるトランジスターとラインの寸法を大幅に縮小することにより、ICの効率の向上、例えばコンピューターチップに記憶される情報の蓄積量の増加と処理の向上が見込まれる。ライン幅を小さくするには光結像の解像度を高める必要がある。解像度は、フォトレジスト材料に照射するのに用いられる露光源の波長を短くすることによって高めることができる。しかしながら、フェノールホルムアルデヒドノボラックポリマーや置換スチレンポリマーの如き従来のフォトレジストは芳香族基を含有しており、これらの芳香族基は光の波長が約300nmを下回ると本質的に吸収率が高くなる（ACSシンポジウムシリーズ537、マイクロエレクトロニクス、レジストおよび誘電体のためのポリマー、第203回アメリカ化学協会主催国際会議、1992年4月5～10日、2～24ページ；電子的および光子的応用のためのポリマー、シー. ピー. ウォング（C. P. Wong）編纂、アカデミック プレス、67～118ページ）。より短い波長源である程、光酸類を用いた化学増幅法を必要とする従来の源よりも通常明るさが減少してしまう。これらの芳香族ポリマーの短波長光に対する不透明度は、ポリマー表面下にある光酸類が光源に対して均一に露光されないため該ポリマーが現像できないという点で欠点と見なされる。これらのポリマーの透明度の不足を克服するため、フォトレジストポリマーの芳香族含有量を減らさなければならない。深紫外線透過度が（例えば、248nm、特に193nmの波長での露光に対して）所望される場合、ポリマーは最低限の芳香族特性を備えていなければならない。

【0009】

米国特許第5,372,912号は、アクリレート系共重合体、フェノール型結合剤、および感光性酸発生剤を含有するフォトレジスト組成物に関する。該アクリレート系共重合体は、アクリル酸、アルキルアクリレートまたはメタクリレー

トおよび酸不安定性ペンダント基を有するモノマーから重合される。この組成物が約240nmの波長で紫外線放射に対して十分な透明性を示すのに対し、芳香族型結合剤の使用は、より短波長の放射線源の使用を制限してしまう。ポリマー技術分野においては一般的であるが、1つの特性の向上は別の特性を犠牲にすることによって実現される。アクリレート系共重合体を使用する場合、より短波長の紫外線に対する透明度の増加は、レジストの反応性イオンエッチ処理に対する耐性を犠牲にすることによって実現される。

【0010】

多くの場合、短波長結像放射線に対する透明度を向上させると、続く乾式エッチング処理中にレジスト材料を侵食してしまう。フォトリジスト材料は通常本質的に有機であり、ICの製造に用いられる基板は通常無機であるため、該フォトリジスト材料はRIE技術に利用される場合に基板材料よりも本質的に高いエッチング速度を有する。これには、該フォトリジスト材料の厚みがその下にある基板の厚みよりもずっと大きいことが必要とされる。さもなければ、該フォトリジスト材料は、その下にある基板が十分にエッチングされる前に侵食されてしまう。そのため、エッチング速度の低いレジスト材料はエッチングされる基板上のより薄い層で使用できることになる。レジスト材料の層が薄くなることによって解像度が高くなり、それによって最終的に導電性線間の距離が狭まり、トランジスタの小型化が可能となる。

【0011】

ジェイ・ヴィー・クリヴェロら(J. V. Crivello et al.) (化学増幅された電子ビームフォトリジスト、化学材料、1996、8、376-381)は、電子ビームフォトリジストにおいて用いられる、酸不安定性基を有するノルボルネンモノマーの遊離ラジカル重合ホモポリマー20重量%と酸不安定性基を有する4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンのホモポリマー80重量%からなるポリマーブレンドを開示している。前述のように、芳香族基の(特に高濃度における)吸収率が増加するとこれらの組成物は不透明になり、200nmよりも小さい短波長の結像放射線には使用できなくなる。開示されている組成物は電子ビームフォトリジストに対してのみ適切であり、深紫外線結像(特に193

nmのレジスト) に対する使用は不可能である。

【0012】

クリヴェロらがブレンド組成物を調査した理由は、酸不安定性基を有するノルボルネンモノマーの遊離ラジカル重合ホモポリマーに対する酸素プラズマエッチング速度が不合理な程高いことを発見したからである。

【0013】

それゆえに、通常の化学増幅法に適合し、さらに反応性イオンエッチング処理環境に対して十分な耐性を示す一方で短波長結像放射線に対して透明性を提供するフォトレジスト組成物が必要とされている。

【0014】

発明の要約

本発明の全般の目的は、酸不安定性ペンダント基を有する多環式ポリマー主鎖と光開始剤からなるフォトレジスト組成物を提供することである。

【0015】

本発明の他の目的は、切断されて極性基を形成することのできる反復酸不安定性ペンダント基を有する多環式ポリマーを提供することである。

【0016】

本発明の他の目的は、短波長結像性放射線に対して透明であるポリマー組成物を提供することである。

【0017】

本発明のさらなる目的は、乾式エッチング処理に対して耐性のあるポリマー組成物を提供することである。

【0018】

本発明のさらなる目的は、短波長結像性放射線に対して透明であり、乾式エッチング処理に対して耐性のあるポリマー組成物を提供することである。

【0019】

本発明のさらなる目的は、重合されて水性塩基性現像に適するポリマーを形成することのできる酸不安定性ペンダント基を有する多環式モノマーを提供することである。

【0020】

本発明の上記および他の目的は、酸不安定性基で機能化されたポリシクロオレフィンモノマー、溶媒、各々が第VIII族の金属イオン源を含有する単一または多成分触媒系からなる反応混合物を重合することによって達成される。本発明の多成分触媒系において、第VIII族イオン源は有機金属共触媒と第三成分の両方あるいはそのどちらか一方と組み合わせて用いられる。該単一または多成分触媒系は、隣接する二つの炭素原子の間に末端オレフィン性二重結合を有する化合物から選択される任意の連鎖移動剤（CTA）と一緒に使用することができ、該隣接する二つの炭素原子の少なくとも一方には二つの水素原子が結合している。該CTAは、通常カチオンの非重合性であり、そのためスチレン、ビニルエーテルおよび共役ジエンを除いた不飽和化合物から選択される。

【0021】

得られたポリマーは感放射線性酸発生剤を含むフォトレジスト組成物において有用である。

【0022】

発明の詳細な説明

本発明は、酸発生開始剤と、反復酸不安定性ペンダント基をポリマー主鎖に沿って有する多環式ポリマーからなる感放射線性レジスト組成物に関する。該開始剤を含有するポリマーは基板上に薄い膜状に塗布され、制御された条件下で焼成され、パターン化された構成において放射線に露光され、そして任意に、制御された条件下で後焼成されて脱保護をさらに促進させる。フィルムの放射線に露光された箇所では、ポリマー主鎖上の反復酸不安定性ペンダント基が切断されて極性反復基が形成される。そのように処理された露光部はアルカリ性現像液で選択的に除去される。あるいは、該ポリマーの非露光部が非極性の状態のままであり、ネガ型階調現像用の適当な非極性溶媒を用いて処理することによって選択的に除去することができる。像反転は、ポリマーの露光部と非露光部の溶解特性の差により、現像液を適当に選択することによって簡単に達成することができる。

【0023】

本発明のポリマーは多環式繰返し単位からなり、その単位の一部は酸不安定性

基によって置換されている。これらのポリマーは本発明の多環式モノマーを重合することによって調製される。「多環式」（ノルボルネン型またはノルボルネン官能性）という用語の意味は、該モノマーが以下に示される少なくとも一つのノルボルネン部分を含有しているということである。

【0024】

【化22】



【0025】

本発明の多環式モノマーで最も単純なものは、二環式モノマーや、通常ノルボルネンと呼ばれるビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンである。本発明の実施態様の一つにおいては、下記式Iで表される一種類以上の酸不安定性置換多環式モノマーを、それと任意に組み合わせられる下記式II、III、IV、およびVで表される一種類以上の多環式モノマーと一緒に含有する反応媒体を第VIII族金属触媒系の存在下で重合させることによって、酸不安定性官能基がポリマー鎖に導入される。

【0026】

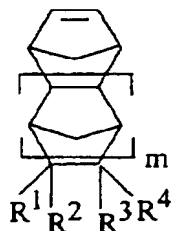
本発明の他の実施態様では、一種類以上の式Iの酸不安定性置換多環式モノマーが一種類以上の式IIの多環式モノマーと共重合される。

【0027】

本発明の実施において有用である酸不安定性多環式モノマーは以下の式で表されるモノマーから選択される。

【0028】

【化23】



I

【0029】

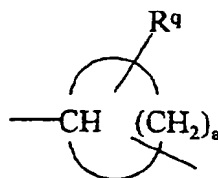
ここで R^1 から R^4 のそれぞれは、 $-(A)_n C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n C(O) OR$ 、 $-(A)_n -OR$ 、 $-(A)_n -OC(O) R$ 、 $-(A)_n -C(O) R$ 、 $-(A)_n -OC(O) OR$ 、 $-(A)_n -OCH_2 C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(O) O-A'$ 、 $-OCH_2 C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR^*$ 、 $-(A)_n -C(R)_2 CH(R) (C(O) OR^{**})$ 、および $-(A)_n -C(R)_2 CH(C(O) OR^{**})_2$ よりなる群から選ばれる置換基を表すが、 R^1 から R^4 のうちの少なくとも一つは酸不安定基 $-(A)_n C(O) OR^*$ から選択される。Aおよび A' はそれぞれ二価の炭化水素ラジカル、二価の環式炭化水素ラジカル、二価の酸素含有ラジカル、および二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選択される二価のブリッジ性すなわちスパーサーラジカルを表し、そしてnは0または1の整数である。nが0のとき、Aと A' が一つの共有結合を表すことは明らかである。「二価」というのは、ラジカルの各末端における遊離な原子価が二つの区別しうる基に結合していることを意味する。二価の炭化水素ラジカルは式 $-(C_d H_{2d})-$ で表すことができ、ここでdはアルキレン鎖中の炭素原子の数を表し、1から10の間の整数である。二価の炭化水素ラジカルは、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、およびデシレンの如き直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキレンから選択されるのが好ましい。分鎖状アルキレンラジカルを考慮する場合、アルキレン直鎖中の水素原子が直鎖状または分鎖状($C_1 \sim C_5$)アルキル基によって置換されていることが理解されるべきである。

【0030】

二価の環式炭化水素ラジカルは下記式で表される置換および非置換($C_3 \sim C_8$)脂環式部分が包含される。

【0031】

【化24】

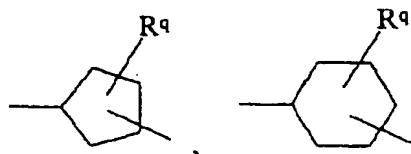


【0032】

ここでaは2から7の間の整数であり、R^qは存在する場合には直鎖状および分鎖状(C₁~C₁₀)アルキル基を表す。好ましい二価のシクロアルキレンラジカルには下記の構造で表されるシクロペンチレンおよびシクロヘキシレン部分が包含される。

【0033】

【化25】



【0034】

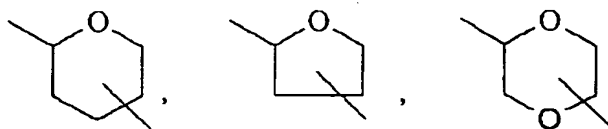
ここでR^qは上記と同じ定義である。ここだけでなく本明細書全体を通して説明されるように、環式構造および／または式から突き出ている結合線は、該部分の二価の性質を表しており、炭素環式原子が各式において定義される隣接する分子部分と結合する点を示していることが理解されるべきである。当該技術分野において慣用であるように、環式構造の中心から突き出ている斜めの結合線は、該結合が環内の炭素環式原子のいずれかと任意に接続されていることを示している。さらに、該結合線が接続される炭素環式原子は対応する水素原子が一つ少ないことによって炭素の原子価を満足していることも理解されるべきである。

【0035】

好ましい二価の環式エーテルおよびジエーテルは以下の構造によって表される。

【0036】

【化26】



【0037】

ラジカルを含有する二価の酸素には(C₂~C₁₀)アルキレンエーテルとポリエーテルが包含される。(C₂~C₁₀)アルキレンエーテルとは、二価のエーテル部分中の炭素原子の総数が少なくとも2であり10より大きくなってはいけないことを意味している。二価のアルキレンエーテルは—アルキレン—O—アルキレン—の式によって表され、ここで酸素原子と結合するアルキレン基のそれぞれは互いに同じでも異なってもよく、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、およびノニレンから選択される。この一連の二価のアルキレンエーテルの中で最も単純なものは—CH₂—O—CH₂—で表されるラジカルである。好ましいポリエーテル部分には、下記式の二価のラジカルが包含される。

【0038】

【化27】



【0039】

ここでxは0から5の間の整数であり、yは2から50の間の整数である。但し、ポリエーテルのスペーサー部分の末端酸素原子が隣接する基の末端酸素原子と直接結合して過酸化物結合を形成することはできないものとする。つまり、ポリエーテルのスペーサーが上記R¹からR⁴の下に説明された置換基を含有する末端酸素のいずれかと結合する際には過酸化物結合(すなわち、—O—O—)は考慮されない。

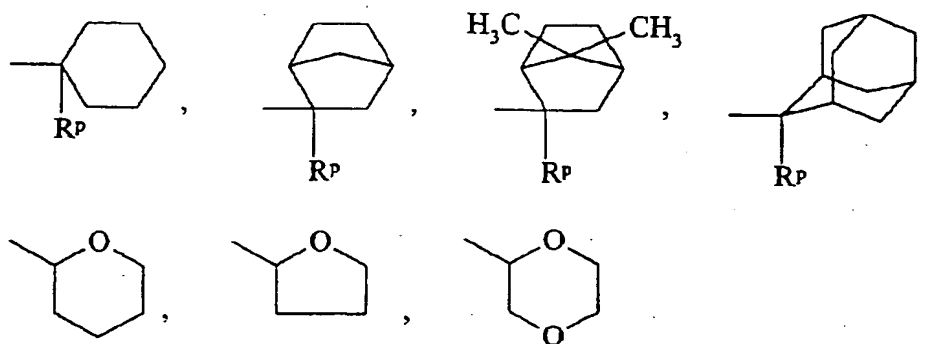
【0040】

上記式において、Rは水素、直鎖状および分鎖状(C₁~C₁₀)アルキルを表し、そしてmは0から5の間の整数を表す。R*は、—C(CH₃)₃、—Si(CH₃)₃、—CH(R^p)OCH₂CH₃、—CH(R^p)OC(CH₃)₃、もしくは以下の環式基から選択される光酸性開始剤によって切断可能である部分(例え

ば、ブロック基または保護基)を表す。

【0041】

【化28】

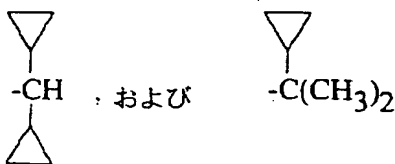


【0042】

ここで R^P は水素原子あるいは直鎖状または分鎖状($C_1 \sim C_5$)アルキル基を表す。このアルキル置換基には、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、*t*-ペンチルおよびネオペンチルが含まれる。上記の構造において、環式基から突き出た単一の結合線は、保護基が各々の置換基と結合する炭素原子環での位置を示している。酸不安定基の例として、1-メチル-1-シクロヘキシル基、イソボルニル基、2-メチル-2-イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラノイル基、3-オキソシクロヘキサノニル基、メバロニックラクトニル基、1-エトキシエチル基、1-*t*-ブトキシエチル基、ジシクロプロピルメチル(Dcpm)基、およびジメチルシクロプロピルメチル(Dmcp)基を挙げることができる。上記の保護基におけるアルキル置換基は直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_5$)アルキル基から選択される。 R^{**} はそれぞれ独立に上記で定義された R と R^* を表す。Dcpm基とDmcp基はそれぞれ以下の構造で表される。

【0043】

【化29】

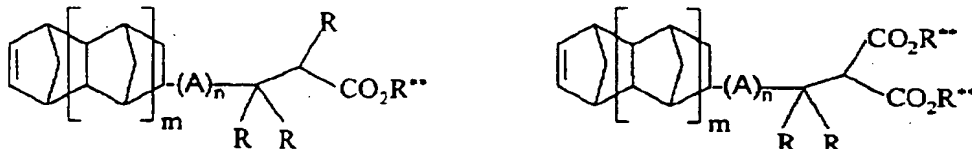


【0044】

—(CH₂)_nC(R)₂CH(R)(C(O)OR^{**}) 基または—(CH₂)_nC(R)₂CH(C(O)OR^{**})₂基から選択される置換基を有する上記式の多環式モノマーは下記式で表すことができる。

【0045】

【化30】



【0046】

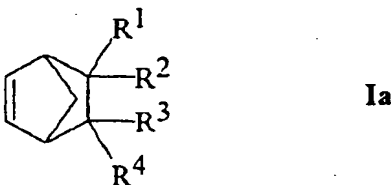
ここでmは上記で定義されたものと同じであり、n' は0から10の間の整数である。

【0047】

上記式において、mは0か1であるのが好ましく、0であるのがより好ましい。mが0のとき、好ましい構造は以下の構造式で表される。

【0048】

【化31】



【0049】

ここでR¹からR⁴は上記で定義されたものと同じである。

【0050】

重合反応が光酸切断可能な部分によって実質的に抑制されない限り、本発明の実施においてあらゆる光酸切断可能部分が適当であることは当業者らにとって明らかなはずである。

【0051】

好ましい酸不安定基は保護有機エステル基であり、この基の中で保護基またはブロック基は酸の存在下で切断反応を起す。カルボン酸の第三ブチルエステルが特に好ましい。

【0052】

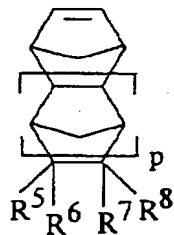
式Iの下に説明されたモノマーは、ポリマー主鎖中に重合される際に、引き続き切断されることによって該ポリマーに対して極性または溶解性を与える反復感酸性ペンダント基を与える。

【0053】

任意の第二モノマーは下記式IIの下に説明される構造によって表される。

【0054】

【化32】



II

【0055】

ここで R^5 から R^8 は、独立に、 $-(A)_n C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -OR'$ 基、 $-(A)_n -OC(O) R'$ 基、 $-(A)_n -OC(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) R'$ 基、 $-(A)_n -OC(O) C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -O-A' -C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -OC(O) -A' -C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) O-A' -C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) -A' -OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OC(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) O-A' -O-A' -C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C(O) O-A' -OC(O) C(O) OR'$ 基、 $-(A)_n -C$

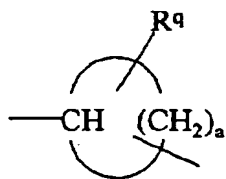
$(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$ 基、および $(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')$ 基から選択される中性または極性置換基を表す。部分AおよびA'はそれぞれ独立に、二価の炭化水素ラジカル、二価の環式炭化水素ラジカル、二価の酸素含有ラジカル、および二価の環式エーテルおよび環式ジエーテルから選択される二価のブリッジ性あるいはスパーサーラジカルを表し、nは0または1の整数である。nが0のとき、AとA'が一つの共有結合を表すことは明らかである。「二価」というのは、ラジカルの各末端における遊離の原子価が二つの区別し得る基に結合していることを意味する。二価の炭化水素ラジカルは式 $-(C_dH_{2d})-$ で表すことができ、ここでdはアルキレン鎖中の炭素原子の数を表し、1から10の間の整数である。二価の炭化水素ラジカルは、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、およびデシレンの如き直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキレンから選択されるのが好ましい。分鎖状アルキレンラジカルを考慮する場合、アルキレン直鎖中の水素原子が直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_5$) アルキル基によって置換されていることが理解されるべきである。

【0056】

二価の環式炭化水素ラジカルには下記式で表される置換および非置換 ($C_3 \sim C_8$) 脂環式部分が包含される。

【0057】

【化33】

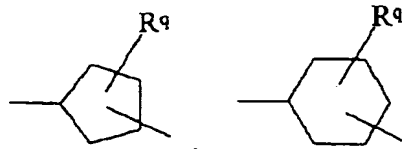


【0058】

ここでaは2から7の間の整数であり、 R^q は存在する場合には直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキル基を表す。好ましい二価のシクロアルキレンラジカルには下記の構造で表されるシクロペンチレンおよびシクロヘキシレン部分が包含される。

【0059】

【化34】



【0060】

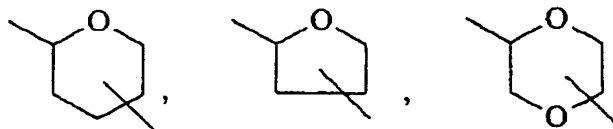
ここでR⁹は上記と同じ定義である。ここだけでなく本明細書全体を通して説明されるように、環式構造および／または式から突き出ている結合線は、該部分の二価の性質を表しており、炭素環式原子が各式において定義される隣接する分子部分と結合している点を示していることは理解されるべきである。当該技術分野において慣用であるように、環式構造の中心から突き出ている斜めの結合線は、該結合が環内の炭素環式原子のいずれかと任意に接続されることを示している。さらに、該結合線が接続される炭素環式原子は対応する水素原子が一つ少ないことによって炭素の原子価を満足していることも理解されるべきである。

【0061】

好ましい二価の環式エーテルおよびジエーテルは以下の構造によって表される。

【0062】

【化35】



【0063】

ラジカルを含有する二価の酸素には(C₂~C₁₀)アルキレンエーテルとポリエーテルが包含される。(C₂~C₁₀)アルキレンエーテルとは、二価のエーテル部分中の炭素原子の総数が少なくとも2であり10より大きくなってはいけないことを意味している。二価のアルキレンエーテルは—アルキレン—O—アルキレン—の式によって表され、ここで酸素原子と結合するアルキレン基のそれぞれ

は互いに同じでも異なってもよく、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、およびノニレンから選択される。この一連の二価のアルキレンエーテルの中で最も単純なものは—C₁H₂—O—C₁H₂—で表されるラジカルである。好ましいポリエーテル部分には、下記式の二価のラジカルが包含される。

【0064】

【化36】



【0065】

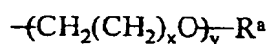
ここでxは0から5の間の整数であり、yは2から50の間の整数である。但し、ポリエーテルのスペーサー部分の末端酸素原子は隣接する基の末端酸素原子と直接結合して過酸化物結合を形成することはできないものとする。つまり、ポリエーテルのスペーサーが上記R⁵からR⁸の下に説明された置換基を含有する末端酸素のいずれかと結合する際には過酸化物結合（例えば、—O—O—）は考慮されない。

【0066】

R⁵からR⁸のそれぞれは、それらの置換基の中で残ったものの少なくとも一つが上記中性または極性基の一つから選択される限り、水素、直鎖状および分鎖状（C₁～C₁₀）アルキルを表すこともできる。上記式において、pは0から5の間の整数（好ましくは0か1、より好ましくは0）である。R' 'はそれぞれ独立に、水素、直鎖状および分鎖状（C₁～C₁₀）アルキル、直鎖状および分鎖状（C₁～C₁₀）アルコシアルキレン、ポリエーテル、単環式および多環式（C₄～C₂₀）脂環式部分、環式エーテル、環式ケトン、および環式エーテル（ラク톤）を表す。（C₁～C₁₀）アルコシアルキレンは、末端アルキル基がエーテル酸素原子を介してアルキレン部分に結合していることを意味する。該ラジカルは通常—アルキレン—O—アルキルのように表すことのできる炭化水素をベースとしたエーテル部分であり、該アルキレン基とアルキル基はそれぞれ独立に、1から10個の炭素原子を有し、そしてそれぞれ直鎖状でも分鎖状でもよい。ポリエーテルラジカルは下記式で表される。

【0067】

【化37】



【0068】

ここでxは0から5の間の整数であり、yは2から50の間の整数であり、R^aは水素または直鎖状および分鎖状(C₁~C₁₀)アルキルを表す。好ましいポリエーテルラジカルにはポリ(エチレンオキシド)とポリ(プロピレンオキシド)が包含される。脂環式単環式部分の例として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。脂環式多環式部分の例として、ノルボルニル、アダマンチル、テトラヒドロジシクロペンタジエニル(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル)などが挙げられる。環式エーテルの例として、テトラヒドロフラニル部分とテラヒドロピラニル部分が挙げられる。環式ケトンの例として3-オキソシクロヘキサノイル部分が挙げられる。環式エステルまたはラクトンの例として、メバロニックラクトニル部分が挙げられる。

【0069】

式IIのR' ' に対して説明された置換基が式IのR*の下に説明された酸不安定基または保護基と重なる限り、式IIのR' ' は酸不安定基を含有するエステル部分を表すことができないことが理解されるべきである。例えば、R' ' がノルボルニル、アダマンチル、テトラヒドロジシクロペンタジエニル(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル)、テトラヒドロフラニル、テラヒドロピラニル、3-オキソシクロヘキサノニルまたはメバロニックラクトニル部分である場合、R' ' はエステル部分(-C(O)O)中の酸素原子と直接結合することはできない。

【0070】

好ましい中性または極性置換基には、上記式で定義されるカルボン酸のアルキルエステル、空間を置いたオキザレート含有部分(例えば、-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR' ')、およびオキザレート含有部分(例えば、-(A)_n-OC(O)C(O)OR' ')が包含される。エステル、空間を置いたオキザレート、およびオキザレート含有官能基は非常に高い親水性を与え、現像

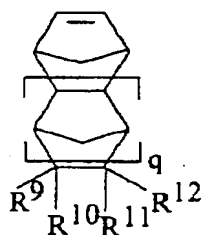
液の良好な濡れを促進し、そして過剰なカルボン酸官能基に関わる問題を持たずにフィルムの機械特性を向上させる。

【0071】

任意の第三モノマー成分は下記式IIIの構造によって表される。

【0072】

【化38】



III

【0073】

ここで R^9 から R^{12} はそれぞれ独立に、 $-(CH_2)_n C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_n SO_3H$ 、 $-(CH_2)_n C(O)O^-X^+$ 、 $-(CH_2)_n SO_3^-X^+$ の式から選択されるカルボン酸置換基、スルホン酸置換基またはそれらの塩を表し、ここで X はテトラアルキルアンモニウムカチオンを表し、該アルキル置換基は直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキルからそれぞれ独立に、選択される窒素原子と結合し、 q は0から5の間の整数(好ましくは0か1、より好ましくは0)であり、 n は0から10の間の整数(好ましくは0)である。 $R^9 \sim R^{12}$ のそれぞれは、それらの $R^9 \sim R^{12}$ の置換基の中で残ったものの少なくとも一つが上記酸または酸の塩の一つから選択される限り、水素、直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{10}$)アルキルを表すことができる。

【0074】

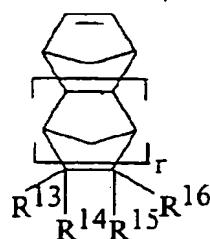
カルボン酸官能基を含有するモノマーはポリマーの親水性に寄与し、その結果水性塩基系におけるポリマーの現像性を高度に補助することになる。

【0075】

式IVの任意のモノマーは以下の構造で表される。

【0076】

【化39】



IV

【0077】

ここで R^{13} から R^{16} はそれぞれ直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルを表し、 r は0から5の間の整数（好ましくは0か1、より好ましくは0）である。 $R^{13} \sim R^{16}$ のいずれもが、それらの $R^{13} \sim R^{16}$ の置換基の中で残ったものの少なくとも一つが上記で定義されたアルキル基から選択される限り、水素を表すことができる。上記アルキル置換基の中では、デシルが特に好ましい。

【0078】

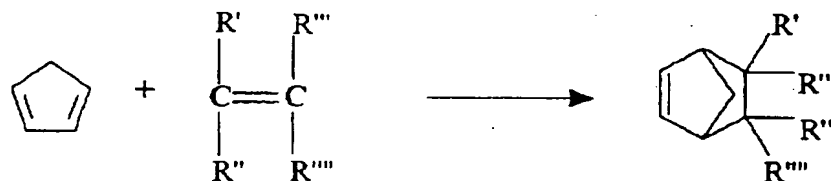
アルキル置換モノマーは、グッダールら (Goodall et al) に対する米国特許第5,468,819号に開示されているポリマーの T_g を制御する方法によって、ポリマー主鎖中に重合される。

【0079】

本発明の官能性またはヒドロカルビル置換多環式モノマーを調製するための経済的な手段はディールスーアルダー反応に依存しており、この反応ではシクロペンタジエン (CPD) または置換CPDが高められた温度で適切に置換されたジエノフィルと反応することによって通常以下の反応式によって表される置換多環式付加物が形成される。

【0080】

【化40】



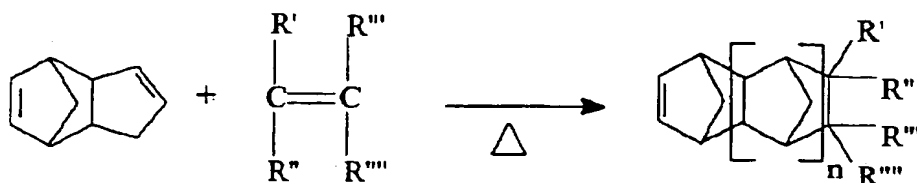
【0081】

他の多環式付加物は、適当なジエノフィルの存在下でジシクロペンタジエン (

DCPD) を熱分解することによって調製できる。その反応は、DCPDからCPDへの初期熱分解があり、その後CPDとジエノフィルのディールス-アルダー付加反応によって進行し、以下に示される付加物を生成する。

【0082】

【化41】



【0083】

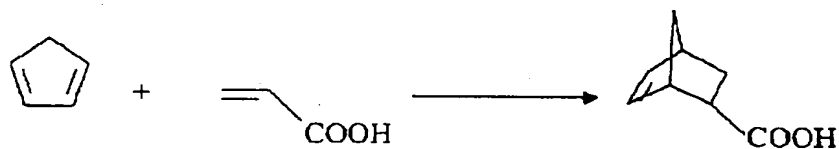
ここでR' とR''''はそれぞれ独立に、上記式I、II、III、およびIVにおけるR¹からR¹⁶について定義された置換基を表す。

【0084】

例えば、2-ノルボルネン-5-カルボン酸（ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸）は、以下の反応式に従ってシクロペンタジエンとアクリル酸のディールス-アルダー反応によって調製することができる。

【0085】

【化42】

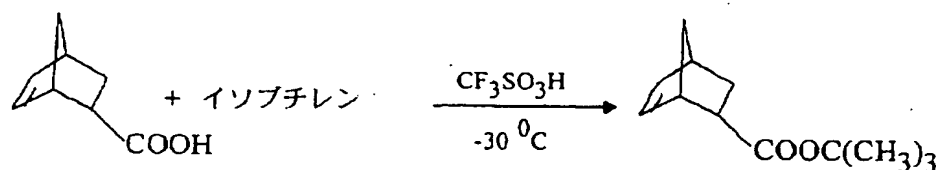


【0086】

対応するカルボン酸のt-ブチルエステルは、以下の反応式によって示されるようにトリフル酸の存在下において低減された温度（例えば、-30℃から-20℃）でカルボン酸官能基をイソブチレンと反応させることによって調製できる。

【0087】

【化43】



【0088】

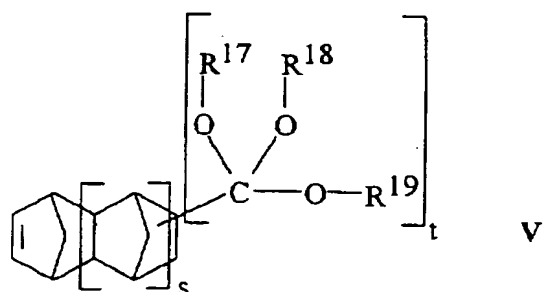
ノルボルネンカルボン酸の t -ブチルエステルに対する他のより好ましい手段には、シクロペンタジエンと t -ブチルアクリレートのディールスーアルダー反応が含まれる。

【0089】

本発明の酸およびエステル置換モノマーに対する他の合成手段は、オルトエステル置換多環式モノマーを介して、カルボン酸官能性への引き続く加水分解またはエステル官能性への部分加水分解を行うことである。該カルボン酸官能性は所望のエステルにエステル化される。本発明のオルトエステル置換モノマーは下記式Vによって表される。

【0090】

【化44】



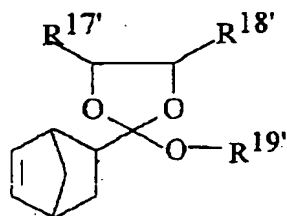
【0091】

ここで R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} はそれぞれ独立に、直鎖状または分鎖状($C_1 \sim C_5$)アルキル基を表し、あるいは R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} のいずれもがそれらが結合している酸素原子と一緒に炭素数が3から8(置換基を除く)の置換または非置換の5~10員環式または二環式環を形成することができ、 s は0から5の間の整数(好ましくは0)であり、そして t は1から5の間の整数(好ましくは1)である。 s が0、 t が1、そして R^{17} 、 R^{18} および R^{19} がそれらが結合している酸素原子と共に環式または二環式環を形成する構造の代表的なものが以下に示され

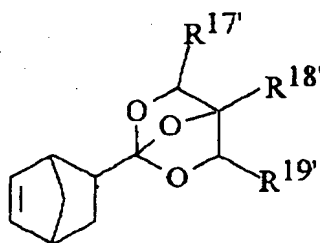
る。

【0092】

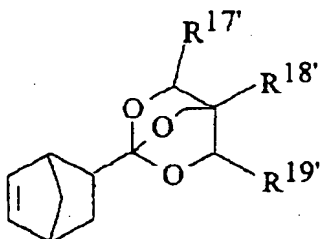
【化45】



Va



Vb



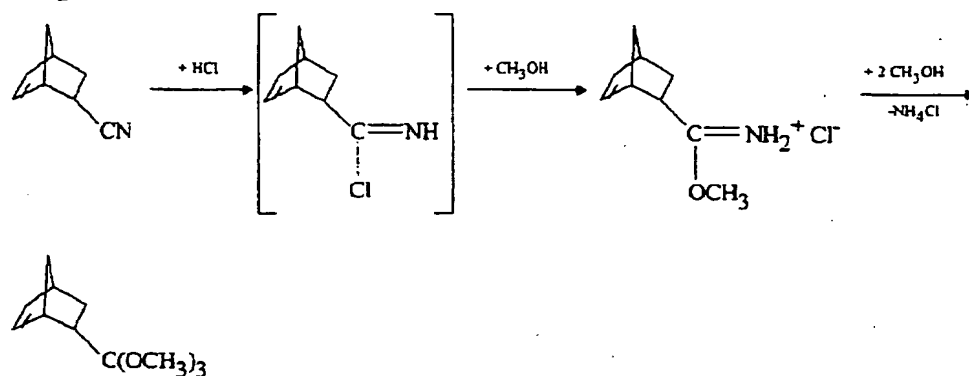
Vc

【0093】

ここでR^{17'}、R^{18'} およびR^{19'} はそれぞれ独立に、水素と直鎖状および分鎖状 (C₁~C₅) アルキルを表す。本発明のオルトエステルは、いわゆるピナー (Pinner) 合成 (エー. ピナー [A. Pinner]、Chem. Ber.、16、1643 (1883)) に従って、およびエス. エム. マッケルヴェイン (S. M. McElvain) とジェイ. ティー. ヴェネラブル (J. T. Venerable)、J. Am. Chem. Soc.、72、1661 (1950)；エス. エム. マッケルヴェイン (S. M. McElvain) とシー. エル. アルドリッジ (J. T. Venerable)、J. Am. Chem. Soc.、75、3987 (1953) によって説明される手順を介して合成することができる。代表的な合成を以下の反応式に示す。

【0094】

【化46】



【0095】

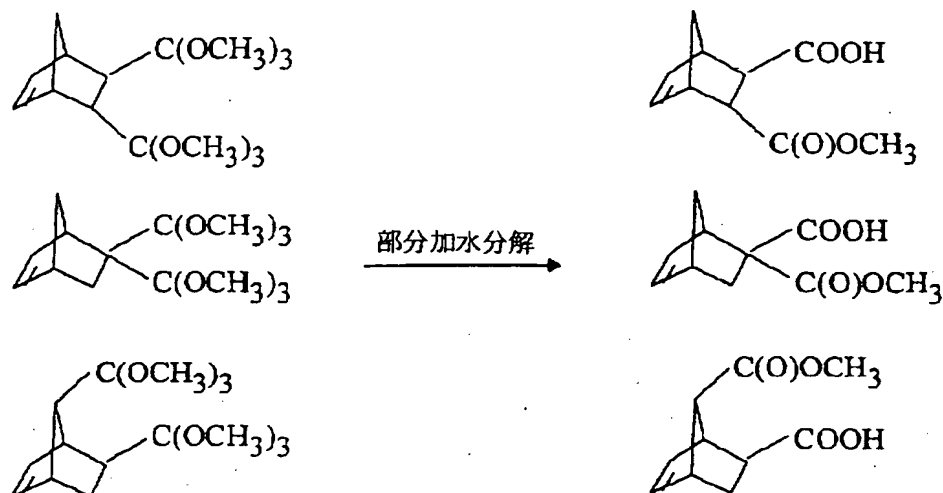
別の合成経路では、アルキルアクリレートを、まずトリアルキルオクソニウムテトラフルオロボレート塩で処理し、その次にアルカリ金属（ナトリウムアルコール）で処理してトリアルコキシメチルオルトエステルを生成する（エッチ・メルワイン [H. Meerwein]、ピー・ボーナー [P. Börner]、オー・フッシュ [O. Fuchs]、エッチ・ジェイ・サッセ [H. J. Sasse]、エッチ・シュロット [H. Schrodt]、およびジェイ・スピル [J. Spille]、Chem. Ber., 89, 2060 (1956)）。

【0096】

前述のように、オルトエステルは、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、および酢酸の如き希釈酸触媒の存在下で加水分解反応しカルボン酸を生成することができる。次に該カルボン酸は脂肪族アルコールと酸性触媒の存在下でエステル化されて各々のエステルを生成することができる。オルトエステル基で二置換または多置換された多環式モノマーの場合、該オルトエステル部分は部分的に、加水分解されて、以下に示されるのと同じモノマー上に酸と慣用のエステルを生成することが理解されるべきである。

【0097】

【化47】

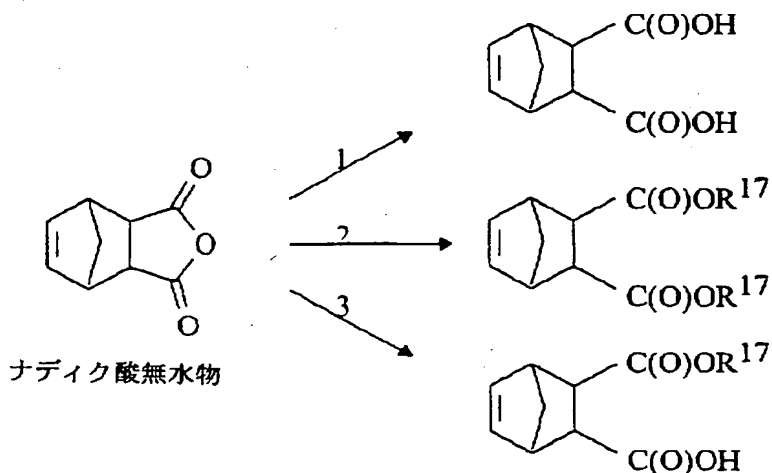


【0098】

二官能性多環式モノマーに対する他のより好ましい経路は、ナディク酸無水物（エンドー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物）の加水分解および部分加水分解を介すものである。以下に示されるように、ナディク酸無水物を完全に加水分解してジカルボン酸とすることもできるし、あるいは部分加水分解して酸およびエステル官能基またはジエステル官能基にすることもできる。

【0099】

【化48】



【0100】

ここで R^{17} はそれぞれ独立に、直鎖状および分鎖状（ $C_1 \sim C_5$ ）アルキルを表す。 R^{17} はメチル、エチル、または t -ブチルであるのが好ましい。好ましい合成におけるナディク酸無水物出発材料はエクソ異性体である。該エクソ異性体は、

エンド異性体を190℃で加熱した後に適当な溶媒（トルエン）から再結晶させることによって簡単に調製される。反応式1の下に二酸を得るには、ナディク酸無水物を沸騰した水の中で単に加水分解してほぼ定量収量の二酸生成物を得ればよい。式3に示されるカルボン酸とアルキルエステルの混合官能基は、ナディク酸無水物を適当な脂肪酸アルコール（ $R^{17}OH$ ）の存在下で、還流下で3～4時間加熱することによって得られる。あるいは、同生成物を、まずナディク酸無水物出発材料を脂肪族アルコールとトリアルキルアミンと反応させ、次いで希塩酸で処理することによって調製することもできる。同一のアルキル（ R^{17} ）基で置換されたジエステル生成物は、二酸をトリアルキルオクソニウムテトラフルオロボレート、例えば $R^{17}_3O[BF_4]$ 、を塩化メチレン中で周囲温度でジイソプロピルエチルアミンの存在下において反応させることによって該二酸から調製することができる。異なる R^{17} アルキル基を有するエステルを得るには、式3において得られた酸とエステルの混合生成物を出発材料として使用すればよい。この実施態様において酸基は、反応式2に説明されるようにエステル化される。しかしながら、エステル官能基中にすでに存在するアルキル基とは異なるアルキル基を有するトリアルキルオクソニウムテトラフルオロボレートが使用される。

【0101】

前駆体官能基を有する前述のモノマーが、重合される前に所望の官能基へと変換されることができ、あるいは該モノマーをまず重合させた後に前駆体官能性置換基を有する各々のポリマーを後反応させて所望の官能基を得ることができることが注目されるべきである。

【0102】

m 、 p 、 q 、 r および s が0である式IからVの下に説明されるモノマーにおいてメチレンブリッジ単位を酸素で置換して7-オクソノルボルネン誘導体を得ることができることが本発明の範囲内で考慮される。

【0103】

248nmの波長における適用において上記式II、IIIおよびIVの R^5 から R^{16} および R^{11} はフェニルの如き芳香族でもかまわないことも同様に考慮される。

【0104】

ポリマー

式 I の下に説明された一つ以上の酸不安定性置換多環式モノマーは単独で共重合されるか、あるいは式 II の下に説明された一つ以上の多環式モノマーと組み合わせられて、そして式 III, IV および V の下に説明された一つ以上の多環式モノマーと任意に組み合わせられて共重合される。式 I から V の多環式モノマーは一酸化炭素と共重合させて該多環式モノマーと該一酸化炭素の交互共重合体を与えることができる。ペンダントカルボン酸基を有するノルボルネンと一酸化炭素との共重合体は米国特許第 4,960,857 号に記載されており、その記載は本明細書に合体される。式 I から V のモノマーと一酸化炭素は、Chem. Rev. 1996、96、663-681 に記載されているパラジウム含有触媒系の存在下で共重合することができる。多環式モノマーと一酸化炭素の交互共重合体はケトカスピロケタル (spiroketal) のどちらかの異性体形で存在することは当該技術者らによって容易に理解されるべきである。従って、本発明は、式 II と V で表されるあらゆるモノマーと任意に組み合わせられて式 I と II で表されるモノマーから誘導 (重合) されたランダム繰り返し単位を含有する共重合体を考慮する。さらに、本発明は一酸化炭素と式 I と V で表されるモノマーから誘導 (重合) される繰り返し単位を含有する交互共重合体も考慮する。

【0105】

ペンダントカルボン酸官能基は、親水性、接着性およびクリーンな溶解 (現像) 性をポリマー主鎖に与えるという観点から重要である。しかしながら、フォトレジストのある適用において、過剰なカルボン酸官能性を有するポリマーは望ましくない。そのようなポリマーは工業標準の現像液 (0.26N、水酸化テトラメチルアンモニウム、TMAH) 中ではうまく機能しない。非露光部におけるポリマーの膨張、適用時における未制御な厚みの減少、および露光溶解時におけるポリマーの膨張が、これらの高酸性なポリマーに関する本質的な問題点である。従って、過剰なカルボン酸官能性が望ましくなく一方で親水性と良好な濡れ性が不可欠である状況においては、式 II のモノマーとの組み合わせを必要とする式 I のモノマーから重合される共重合体が好ましい。特に好ましいのは、それぞれ一

$$(A)_n - C(O)OR', - (A)_n - OC(O)OR', - (A)_n - O$$

$C(O)-A'-C(O)OR''$ 、および $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$ で表されるアルキルエステル置換基、アルキルカーボネート、空間を置いたアルキルオキザラート置換基、およびアルキルオキザラート置換基を含有する式IIのモノマーであり、ここでA、A'、n、およびR''は上記で定義されたものと同じである。

【0106】

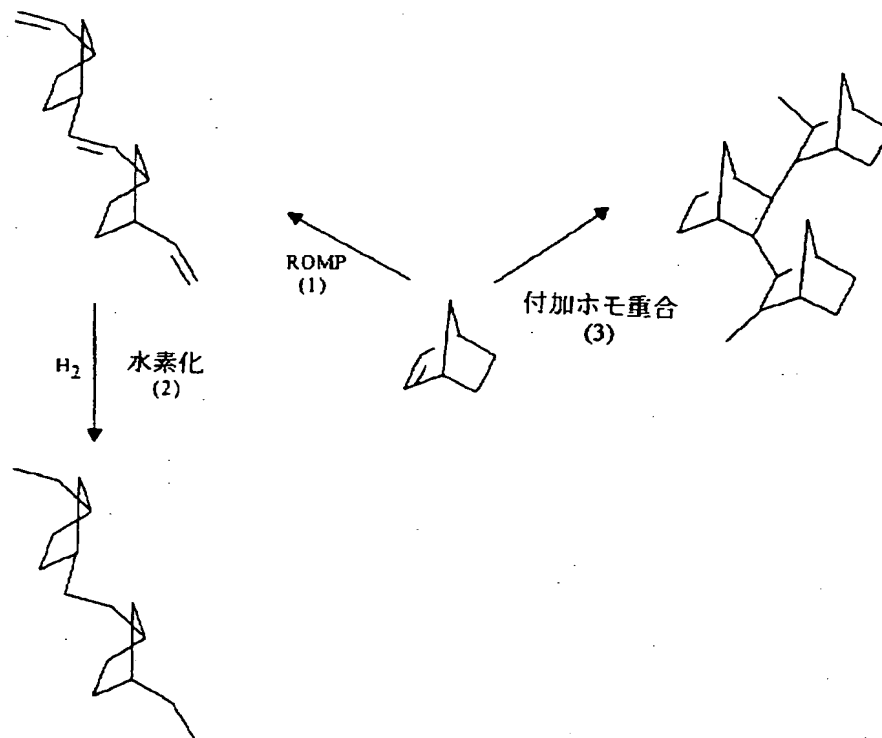
本発明のポリマーは組成物の主成分である。該ポリマーは約5から100モル%の酸不安定基成分を含有するモノマー（繰返し単位）から通常なる。該ポリマーが約20から90モル%の酸不安定基を含有するモノマーを含有するのが好ましい。該ポリマーが約30から70モル%の酸不安定官能基を含有するモノマー単位を含有するのがより好ましい。ポリマー組成物の残りの部分は、上記式II I~Vの下に説明された任意のモノマーから重合される繰返し単位から構成される。該ポリマーに用いられる特定のモノマーの選択と量は所望される特性によって変化する。例えば、ポリマー主鎖中のカルボン酸官能基の量を変化させることによって、様々な現像溶液に対する該ポリマーの溶解度を所望通りに調整することができる。エステル官能基を有するモノマーを変化させて該ポリマーの機械特性と該システムの感放射線性を増強することができる。最後に、該ポリマーのガラス転移温度特性は、デシルの如き長鎖アルキル基を含有する環式繰返し単位を組み込ませることによって調整することができる。

【0107】

ノルボルネンや該ノルボルネン部分を含有する高次環式（多環式）モノマーの如き環式オレフィンモノマーを重合するための経路が幾つか存在する。これらには、（1）開環複分解（メタセシス）重合（ROMP）、（2）ROMP後に水素添加、および（3）付加重合が包含される。上記経路の各々は下記式1に示されるとおり特定の構造を有するポリマーを生成する。

【0108】

【化49】



【0109】

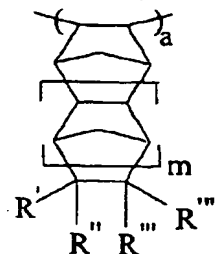
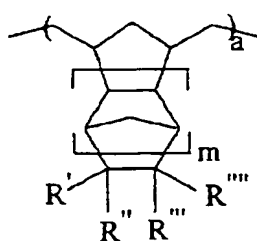
ROMPポリマーは付加重合ポリマーとは異なる構造を有する。ROMPポリマーは、出発モノマーよりも環式単位が一つだけ少ない繰返し単位を有する。該繰返し単位同士は、上記に示されるように不飽和主鎖中で互いに結合している。この不飽和のために、ポリマーはその後水素添加されて主鎖に酸化安定性を与えるのが好ましい。一方、付加重合体は同じモノマーから生成されたにも関わらず、ポリマー主鎖中に $C=C$ 不飽和結合を持っていない。

【0110】

本発明のモノマーは付加重合によるか、あるいは開環複分解重合（ROMP）の後に好ましくは水素添加を行って重合されることができる。本発明の環式重合体は以下の構造で表される。

【0111】

【化50】



【0112】

ここで R' から R''' はそれぞれ上記式 I から V で定義される R^1 から R^{19} を表し、 m は0から5の間の整数であり、 a はポリマー主鎖中の繰返し単位の数を表す。

【0113】

本発明のROMP重合体は、開環複分解重合触媒の存在下で適当な溶媒中で重合される。ROMPおよび引き続くそれによって得られた開環重合体の水素化を経る重合方法は、本明細書に合体される米国特許第5,053,471号と5,202,88号に記載されている。

【0114】

一つのROMPの実施態様において、本発明の多環式モノマーは、WO95-US9655に記載されるものの如き単一成分ルテニウムまたはオスミウム金属カルベン複合触媒の存在下で重合されることができる。モノマー対触媒の採用される比は、約100:1から約2,000:1の範囲にあるべきであり、約500:1の比率が好ましい。反応は、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロベンゼン等の如きハロ炭化水素溶媒中、もしくはトルエンの如き炭化水素溶媒中で実施することができる。反応媒体中で使用される溶媒の量は、溶媒に対して約5から約40重量%の固形分、好ましくは約6から約25重量%の固形分が実現されるのに十分であるべきである。該反応は約0℃から約60℃、好ましくは約20℃から50℃の範囲の温度で実施することができる。

【0115】

好ましい金属カルベン触媒はビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムである。意外であり且つ有利なことに、この触媒は初期ROMP反応触媒および効率的な水素添加触媒として用いることによって本質的に飽和の

ROMP重合体を得ることができる。他の水素添加触媒を用いる必要はない。初期ROMP反応後にポリマー主鎖の水素添加を実現するのに必要なことのすべては、反応溶媒にかかる水素圧力を約100℃よりも高く約220℃よりも低い温度、好ましくは約150から約200℃の間の温度に維持することである。

【0116】

本発明の付加重合体は、当業者らには公知である標準の遊離基溶液重合法によって調製されることができる。式IからVのモノマーは、マレイン酸無水物の存在下においてホモ重合または共重合されることができる。遊離基重合の技術は、「ポリマー科学百科事典」(Encyclopedia of Polymer Science)、ジョンウィリー アンド サンズ(John Wiley & Sons)、13、708(1988)に記載されている。

【0117】

あるいは、本発明のモノマーは、第VIII族の金属イオン源(パラジウムかニッケルが好ましい)からなる単一成分または複数成分触媒系の存在下で重合されるのが好ましい。驚くべきことに、このように生成された付加重合体は、深紫外線光(193nm)に対して優れた透明性を持っているだけでなく、優れた反応性イオンエッチング耐性を示す。

【0118】

本発明の好ましい重合体は、式IとIIから選択される多環式モノマーの少なくとも一つ、溶媒、第VIII族の金属イオン源を有する触媒系、および任意の連鎖移動剤からなる反応混合物から重合される。該触媒系は、予備成形された単一成分第VIII族金属系触媒や複数成分第VIII族金属触媒でもよい。

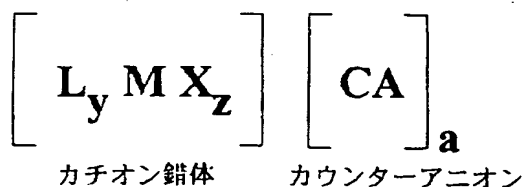
【0119】

単一成分系

ある実施態様において、本発明の単一成分触媒系は、以下の式で表されるような第VIII族金属カチオン錯体と弱配位性カウンターアニオンからなる。

【0120】

【化51】



【0121】

ここでLは1, 2または3つの π 結合を有する配位子を表し、Mは第VIII族の遷移金属を表し、Xは一つの σ 結合と最大3つの π 結合を有する配位子を表し、yは0, 1または2であり、zは0か1であり、そしてyとzの両方が同時に0になることはできず、yが0のときaは2であり、yが1のときaは1であり、そしてCAは弱配位性カウンターアニオンである。

【0122】

「弱配位性カウンターアニオン」という句は、カチオンに対して弱く配位されているだけの、それによって中性のルイス塩基によって置換されてしまうのに十分なほど不安定なままであるアニオンのことを意味している。さらに詳しくは、この句は、本発明の触媒系において安定化アニオンとして機能したときに、アニオン性置換基やその断片をカチオンに与えないアニオンのことを意味している。該カウンターアニオンは非酸化的、非還元的、非求核的、そして比較的不活性である。

【0123】

Lは第VIII族金属カチオン錯体に弱配位された中性配位子のことである。つまり、該配位子は比較的不活性であり、生長しているポリマー主鎖中にモノマーを挿入することによって金属カチオン錯体から容易に追い出されてしまう。配位子を有する適当な π 結合には(C₂~C₁₂)モノオレフィン性部分(例えば2, 3-ジメチルー2-ブテン)、ジオレフィン性(C₄~C₁₂)部分(例えばノルボルナジエン)および(C₆~C₁₂)芳香族部分が包含される。配位子Lとしては、シクロオクタジエン(COD)やジベンゾCODの如きキレート二座シクロ(C₆~C₁₂)オレフィン、あるいはベンゼン、トルエン、またはメシチレンの如き芳香族化合物が好ましい。

【0124】

第VIII族金属Mは、元素の周期律表の第VIII族の金属から選択される。Mはニッケル、パラジウム、コバルト、プラチナ、鉄、およびルテニウムからなる群から選択されるのが好ましい。中でもニッケルとパラジウムが最も好ましい。

【0125】

配位子Xは、(i) 単一金属炭素 σ 結合 (π 結合ではない) をカチオン錯体中の金属に供給する部分、あるいは(ii) 単一金属炭素 σ 結合と1つから3つの π 結合をカチオン錯体中の金属に供給する部分から選択される。実施態様(i)において、該部分は単一金属炭素 σ 結合によってそして π 結合によるのではなく第VIII族金属に結合している。この実施態様において定義される配位子の代表的なものには、プロピル、ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルおよびデシルの如き直鎖状および分鎖状部分メチル、エチルから選択される($C_1 \sim C_{10}$) アルキル部分、およびベンジルの如き($C_7 \sim C_{15}$) アラルキルが挙げられる。一般的に上記のように定義される実施態様(ii)において、カチオンは、一つの単一金属炭素 σ 結合と一つ以上三つ以下の π 結合によって該金属に直接結合しているヒドロカルビル基を有する。ヒドロカルビルとは、共役でも非共役でもよい一つの単一金属炭素 σ 結合と一つから三つのオレフィン性 π 結合を供給することによって第VIII族金属カチオン錯体を安定化させることができる基を意味する。ヒドロカルビル基の代表的なものは、非環式、単環式、または多環式のいずれでもよく、そして直鎖状および分鎖状($C_1 \sim C_{20}$) アルコキシ、($C_6 \sim C_{15}$) アリールオキシ、またはハロ基(例えば塩素やフッ素)で置換可能な($C_3 \sim C_{20}$) アルケニルである。

【0126】

Xは σ 結合と π 結合を与える単一のアリル配位子またはそのカノニカル形であるか、あるいは該金属に少なくとも一つのオレフィン性 π 結合を供給し且つどちらかのオレフィン性炭素原子から少なくとも二つの炭素-炭素単結合分だけ離れている遠位炭素原子からの金属に σ 結合を供給する化合物であるのが好ましい(実施態様iii)。

【0127】

配位子LまたはXが存在しない場合(例えばyあるいはzが0の場合)、該金

属カチオン錯体は、その中で反応が実施される溶媒によって弱く配位される。これらに限定されるものではないが、該溶媒の代表的なものには、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンの如きハロゲン化炭化水素およびベンゼン、トルエン、メシチレン、クロロベンゼンおよびニトロベンゼンの如き芳香族溶媒が挙げられる。適当な溶媒について以下にさらに詳しく説明する。

【0128】

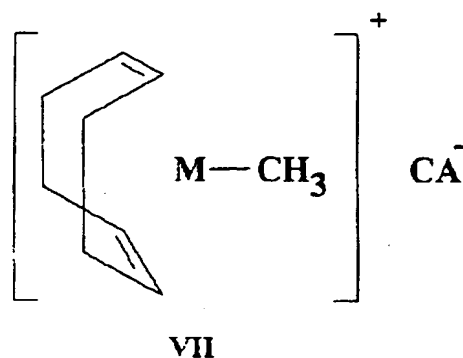
本発明の単一成分触媒系の第VIII族金属カチオン錯体の選択された実施態様を以下に示す。

【0129】

構造式VIIは実施態様(i)を示し、ここで配位子Xは単一の金属-炭素 σ 結合を介して該金属と結合しているメチル基であり、配位子Lは二つのオレフィン性 π 結合を介してパラジウム金属に弱配位されているCODである。以下の構造式において、Mはパラジウムまたはニッケルであるのが好ましい。

【0130】

【化52】



【0131】

構造式VIII、IX、およびXは実施態様(ii)の様々な例を示しており、ここでXは、単一の金属-炭素 σ 結合と一つ以上三つ以下の π 結合を介して該金属（パラジウムはあくまでも説明目的で示されている）に結合しているアリル基である。

【0132】

構造式VIIIにおいて、Lは存在しないが三つの π 結合を供給する芳香族基が

パラジウム金属に弱配位されており、Xは単一の金属-炭素 σ 結合とオレフィン性 π 結合をパラジウムに供給するアリル基である。

【0133】

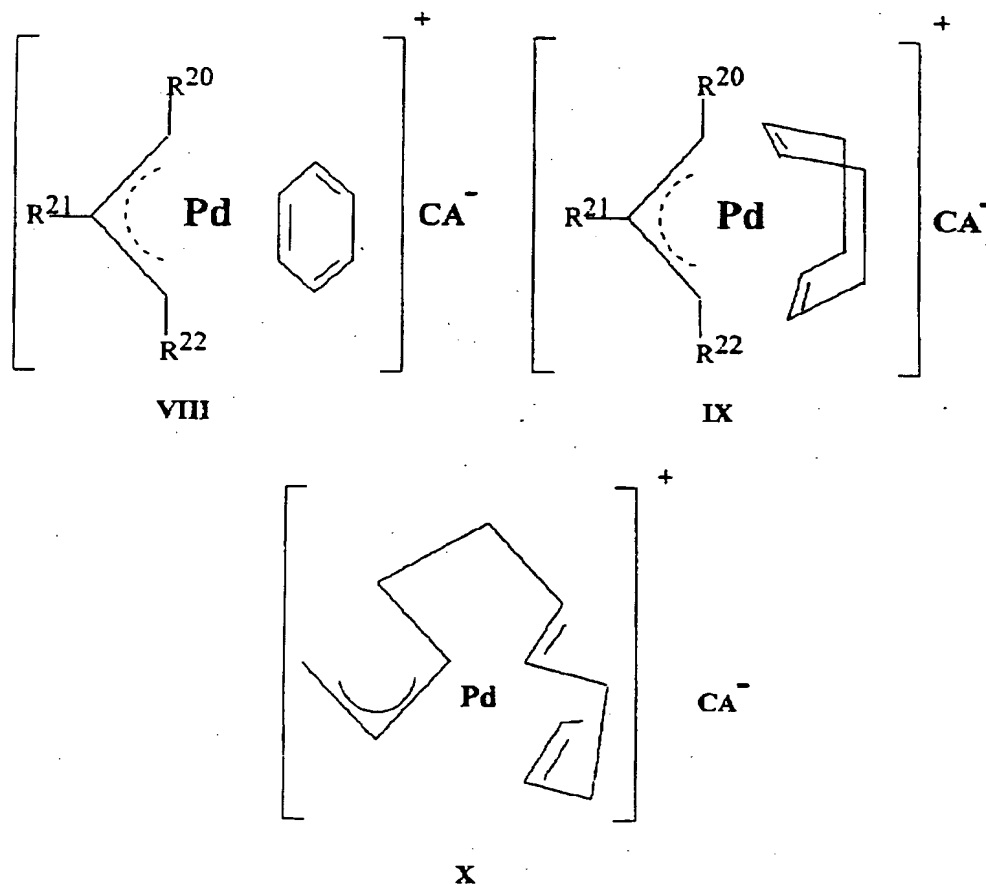
構造式IXにおいて、LはCODであり、Xは金属-炭素 σ 結合とオレフィン性 π 結合をパラジウムに供給するアリル基である。

【0134】

構造式Xは、配位子Xが金属-炭素 σ 結合、共役 π 結合、およびさらに二つの π 結合をパラジウムに供給する不飽和炭化水素基であり、Lは存在しない実施態様を表している。

【0135】

【化53】



【0136】

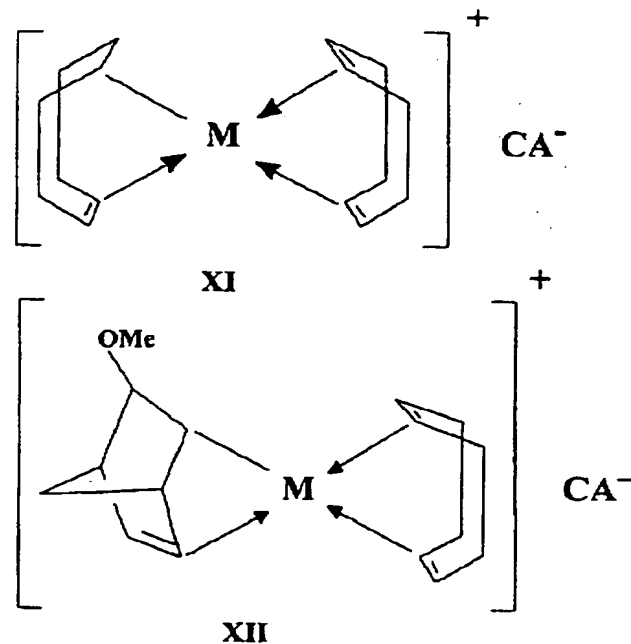
置換基R²⁰、R²¹、R²²を以下に詳細に説明する。

【0137】

構造式X IとX IIは実施態様 (iii) の例を表し、ここでLはCODであり、Xは少なくとも一つのオレフィン性 π 結合を第VIII族の金属に供給するか若しくはどちらかのオレフィン性炭素原子から少なくとも二つの炭素-炭素単結合分だけ離れている遠位炭素原子からの金属に σ 結合を供給する配位子である。

【0138】

【化54】



【0139】

上記の第VIII族のカチオン錯体は、比較的不活性で、求核性に乏しく、そして反応溶媒に対して不可欠な溶解性を有するカチオン錯体を供給する弱配位性または非配位性カウンターアニオン、 CA^- 、に関連する。適切なアニオン設計に対する重要なポイントとは、該アニオンが不安定でありそして最終触媒種におけるカチオン性第VIII族金属錯体との反応に対して安定且つ不活性であることと、該アニオンによって単一成分触媒が本発明の溶媒に対して可溶性を示すようになることである。水またはブレンステッド酸との反応に対して安定であり且つ酸性プロトンがアニオンの外部に存在しないアニオン（例えば、強酸や強塩基と反応しないアニオン錯体）は、触媒系に対して安定なアニオンとなるために必要な安定性を有する。最大不安定性にとって重要なアニオン特性には全体的な大きさ、形状（例えば、曲率の長半径）、および求核性が包含される。

【0140】

一般に、適当なアニオンとは、選択した溶媒に触媒を溶かすことができ且つ以下の属性、つまり（１）該アニオンは上記のルイス酸、ブレンステッド酸、還元性ルイス酸、プロトン化されたルイス塩基、タリウムおよび銀カチオンと一緒に安定な塩を形成すべきであり、（２）該アニオンの負の帯電は該アニオンの構造に対して非局在化され且つ該アニオンの核の内部では局在化されるべきであり、

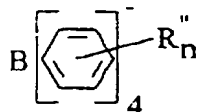
（３）該アニオンは比較的求核性に乏しくあるべきであり、そして（４）該アニオンは強力な還元剤または酸化剤であるべきではない、という属性を有するあらゆる安定なアニオンのことである。

【0141】

上記の基準を満たすアニオンは、Ga、AlまたはBのテトラフルオリド、P、SbまたはAsのヘキサフルオリド、パーフルオロアセテート、プロピオネートおよびブチレート、水和パークロラート、トルエンスルホネート、トリフルオロメチルスルホネート、およびフェニル環がフッ素またはトリフルオロメチル部分で置換されている置換テトラフェニルボレートからなる群から選択することができる。カウンターアニオンの選択された例には BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ 、 AsF_6^- 、トルフルオロアセテート（ CF_3CO_2^- ）、ペンタフルオロプロピオネート（ $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$ ）、ヘプタフルオロブチレート（ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2^-$ ）、パークロレート（ $\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、p-トルエンスルフォネート（ $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ）および下記式で表されるテトラフェニルボレートが挙げられる。

【0142】

【化55】



【0143】

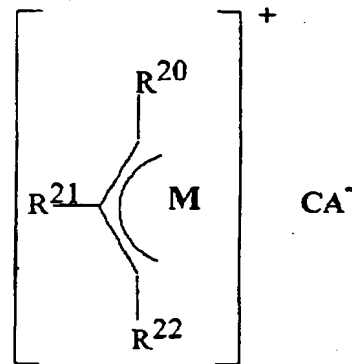
ここで R'' はそれぞれ独立に、水素、フッ素およびトリフルオロメチルを表し、 n は1から5である。

【0144】

上記実施態様の好ましい単一成分触媒は下記式によって表される。

【0145】

【化56】



XIII

【0146】

該触媒は弱配位性カウンターアニオンを有するπ-アリル第VIII族金属錯体からなる。金属カチオン錯体のアリル基は単一の炭素-金属σ結合およびオレフィン性π結合によって該Mに結合されているアリル型官能性を含有する化合物によって供給される。第VIII族の金属Mはニッケルとパラジウムから選択されるのが好ましく、このうちパラジウムが最も好ましい。驚くべきことに、Mがパラジウムであり且つ該カチオン錯体がアリル官能基以外の配位子を持たない（例えば、 $L_y=0$ ）というこれらの単一成分触媒は、本発明のシリル含有モノマーの如き官能性多環式モノマーの重合に対して優れた作用を発揮することがわかった。前述のように、該触媒はカチオン錯体における第VIII族金属に対して非常に弱い配位子であると考えられる反応希釈剤によって溶媒和されることが理解される。

【0147】

構造式VIII、IXおよびXIIIにおける上記アリル基の置換基 R^{20} 、 R^{21} 、および R^{22} はそれぞれ独立に、水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルおよびt-ブチルの如き分鎖状または非分鎖状（ $C_1 \sim C_5$ ）アルキル、フェニルおよびナフチルの如き（ $C_6 \sim C_{14}$ ）アリール、ベンジルの如き（ $C_7 \sim C_{10}$ ）アラルキル、 $-COOR^{16}$ 、 $-(CH_2)_nOR^{16}$ 、Clおよび（ $C_5 \sim C_6$ ）脂環式基であり、ここで R^{16} はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブ

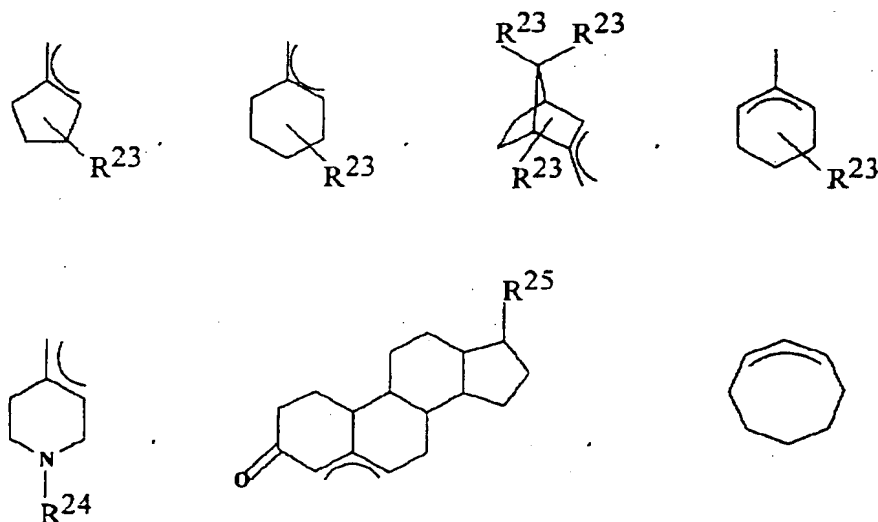
チルおよびi-ブチルの如き ($C_1 \sim C_5$) アルキルであり、 n は1から5である。

【0148】

任意に、 R^{20} 、 R^{21} 、および R^{22} の任意の二つは結合して単環式または多環式環構造を形成してもよい。該環式環構造は炭素環式でも複素環式でもよい。 R^{20} 、 R^{21} 、および R^{22} の任意の二つはそれらが結合している炭素原子と合わせて原子数が5から20の環を形成することが好ましい。異種原子の代表的なものとして、窒素、硫黄およびカルボニルが挙げられる。アリル型官能基を有する環式基として、例えば以下の構造が挙げられる。

【0149】

【化57】



【0150】

ここで R^{23} は水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、およびペンチルの如き直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_5$) アルキルであり、 R^{24} はメチルカルボニルであり、そして R^{25} は直鎖状または分鎖状 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキルである。カウンターアニオン CA^- は上記で定義されたものと同じである。

【0151】

π -アリル金属錯体の他の例は、1962年にニューヨークのアカデミックプレス社によって刊行されたアール・ジー・ガイ (R. G. Guy) とビー・エル・ショ

ウ (B. L. Shaw) の無機化学と放射科学における進歩 (Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry) 第4巻; 1964年にニューヨークのアカデミックプレス社によって刊行されたジェイ. バーミンガム (J. Birmingham)、イー. デ ボア (E. de Boer)、エム. エル. エイチ. グリーン (M. L. H. Green)、アール. ビー. キング (R. B. King)、アール. ケスター (R. Koester)、ピー. エル. アイ. ナギー (P. L. I. Nagy)、ジー. エヌ. シュラウザー (G. N. Schrauzer) らの有機金属化学における進歩 (Advances in Organometallic Chemistry) 第2巻; ダブリュー. ティー. デント (W. T. Dent)、アール. ロング (R. Long) およびエイ. ジェイ. ウィルキンソン (A. J. Wilkinson)、J. Chem. Soc., (1964) 1585; およびエッチ. シー. ヴォルガー (H. C. Volger)、Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 88 (1969) 225に記載されており、それらのすべてが本明細書に合体される。

【0152】

上記実施態様の単一成分触媒は、結さつされた第VIII族金属ハロゲン化物成分を、引き続いて形成される金属カチオン錯体に対するカウンターアニオンを供給する塩と一緒にすることによって調製することができる。結さつされた第VIII族金属ハロゲン化物成分、カウンターアニオン供給塩、およびCODの如き任意の π 結合含有成分を、形成された単一成分触媒を溶媒和することができる溶媒中で一緒にする。使用される溶媒は反応媒体のために選択された溶媒と同じものであるのが好ましい。該触媒を溶媒中で予備成形することもできるし、または反応媒体中でその場で形成することもできる。

【0153】

適当なカウンターアニオン供給塩は、上記のカウンターアニオンを供給できる塩であればどれでもよい。例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、銀、タリウム、およびアンモニアの塩があり、ここで該アニオンは上記で定義されたカウンターアニオン (CA^-) から選択される。カウンターアニオン供給塩の例として、 $TiPF_6$ 、 $AgPF_6$ 、 $AgSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 NH_4PF_6 、 $KAsF_6$

、 $\text{AgC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ 、 AgBF_4 、 AgCF_3CO_2 、 $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 AgAsF_6 、 $\text{AgCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2$ 、 $\text{AgC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、および下記式で表される塩が挙げられる。

【0154】

【化58】



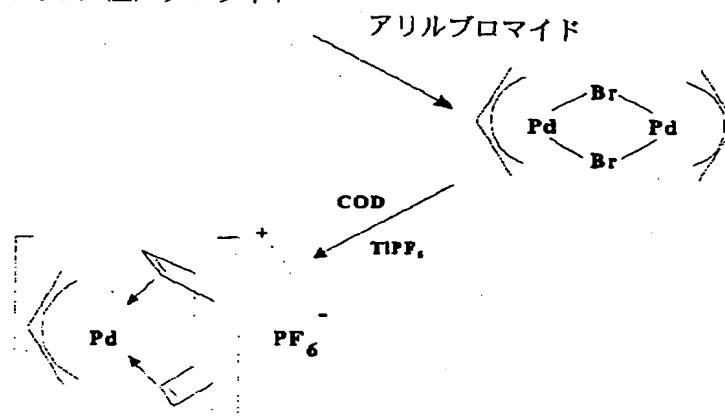
【0155】

〔アリル-Pd-COD〕⁺PF₆⁻で表される特定の触媒は、ビス（臭化アリルパラジウム）の如き結さつされたパラジウムハロゲン化物成分すなわちビス（アリルPdブロマイド）を形成した後に、該成分をCODの存在下でハロゲン化物抽出剤をTlPF₆の如きカウンターアニオン供給塩の形態で用いて切断することによって予備成形される。反応の流れは以下に記載される通りである。

【0156】

【化59】

パラジウム (II) クロライド



【0157】

分割されると、一つのCOD配位子のみが残り、この配位子は二つのπ結合によってパラジウムに結合される。アリル官能基は、一つの金属-炭素σ結合および一つのπ結合によってパラジウムに結合される。

【0158】

上記構造式XIIIにおいて示された好ましいπ-アリル第VIII族金属/カウン

ターアニオン単一成分触媒系を調製するには、例えばMがパラジウムである場合、塩化アリルパラジウムと所望のカウンターアニオン供給塩、好ましくはカウンターアニオンの銀塩、とを適当な溶媒中で一緒にすればよい。塩化物配位子は、溶液から濾別可能な塩化銀 (AgCl) の沈殿物としてアリルパラジウム錯体から分離される。アリルパラジウムカチオン錯体／カウンターアニオン単一成分触媒は溶液中に残る。該パラジウム金属にはアリル型官能基から分離した配位子は全く存在しない。

【0159】

本発明において有用な別の単一成分触媒は下記式によって表される。

【0160】

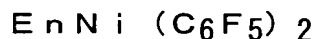


ここでR²⁷はそれぞれ直鎖状および分鎖状 (C₁~C₁₀) アルキルを表し、CA⁻は上記で定義されたカウンターアニオンである。

【0161】

本発明においてポリマーを使用する際に有用な他の単一成分触媒系は下記式によって表される。

【0162】



ここでnは1か2であり、Eは中性2電子供与体配位子を表す。nが1のとき、Eはトルエン、ベンゼン、およびメシチレンの如きπ-アレーン配位子であるのが好ましい。nが2のとき、Eはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、およびジオキサンから選択されるのが好ましい。反応媒体中におけるモノマー対触媒の割合は約2,000:1から約100:1の範囲である。該反応はシクロヘキサンやトルエン等の炭化水素溶媒中において、約0℃から約70℃、好ましくは約10℃から約50℃、さらに好ましくは約20℃から約40℃の範囲の温度で実施することができる。上記式の触媒の好ましいものとして、(トルエン)ビス(パーフルオロフェニル)ニッケル、(メシチレン)ビス(パーフルオロフェニル)ニッケル、(ベンゼン)ビス(パーフルオロフェニル)ニッケル、ビス(テトラヒドロフラン)ビス(パーフルオロフェニル)ニッケルおよびビ

ス（ジオキサン）ビス（パーフルオロフェニル）ニッケルが挙げられる。

【0163】

多成分系

本発明の多成分触媒系の実施態様は、第VIII族金属イオン源に有機金属助触媒と第三成分のどちらか一方または両方を組み合わせてなる。助触媒は、有機アルミニウム化合物、ジアルキルアルミニウム水素化物、ジアルキル亜鉛化合物、ジアルキルマグネシウム化合物、およびアルキルリチウム化合物から選択される。

【0164】

第VIII族金属イオン源はニッケル、パラジウム、コバルト、鉄、およびルテニウムを含有する化合物、最も好ましくはニッケルかパラジウムを含有する化合物から選択されるのが好ましい。第VIII族金属化合物が触媒的に活性な第VIII族金属イオン源を供給する限り、該化合物に対する制限は何もない。第VIII族金属化合物は可溶性であるか、若しくは反応媒体中で可溶性にされることができるのが好ましい。

【0165】

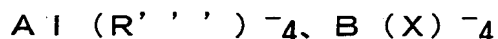
第VIII族金属化合物は、第VIII族金属に結合したイオン性および／または中性配位子からなる。該イオン性および中性配位子は様々な単齒状部分、二齒状部分、または多齒状部分、およびこれらを組み合わせたものから選択できる。

【0166】

該金属と結合して第VIII族化合物を形成できるイオン性配位子の代表的なものには、塩化物、臭化物、ヨウ化物またはフッ化物イオンの如きハロゲン化物；シアニド、シアナート、チオシアナート、水素化物の如き疑ハロゲン化物；分鎖状および非分鎖状（C₁～C₄₀）アルキルアニオン、フェニルアニオンの如きカルバニオン；シクロペンタジエニリドアニオン； π -アリル基；アセチルアセトナート（4-ペンタンジオナート）、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートの如き β -ジカルボニル化合物のエノラートおよび1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオナートの如きハロゲン化アセチルアセトナート類；カルボキシレートおよびハロゲン化カルボキシレート（例えば、アセテート、2-エチル

ヘキサノエート、ネオデカノエート、トリフルオロアセテート等)の如き炭素の酸性酸化物および窒素酸化物(例えばナイトレート、ナイトライト等)、ビスマス酸化物(例えばビスムテート等)、アルミニウム酸化物(例えばアルミナート等)、シリコン酸化物(例えばシリケート等)、燐酸化物(例えばホスフェート、ホスフィット、ホスフィン等)、硫黄酸化物(例えばトリフレート、p-ートルエンスルフォナート、サルフィットの如きサルフェート)のアニオン;イリド;アミド;イミド;酸化物;燐化物;硫化物;(C₆~C₂₄)アリールオキシド、(C₁~C₂₀)アルコキシド、ヒドロキシド、ヒドロキシ(C₁~C₂₀)アルキル;カテコール;オキザラート;キレート性アルコキシドおよびキレート性アリールオキシドから選択されるアニオン性配位子がある。さらにパラジウム化合物は、PF₆⁻、AlF₃O₃SCF₃⁻、SbF₆⁻の如き錯体アニオンおよび下記式で表される化合物を含有してもよい。

【0167】

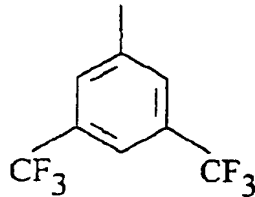


ここでR'' およびXはそれぞれC₁、F、I、およびBrから選択されるハロゲン原子、あるいは置換または非置換ヒドロカルビル基を表す。ヒドロカルビルの代表的なものとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘンエイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、およびこれらの異性形の如き(C₁~C₂₅)アルキル;ビニル、アリル、クロチル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、ペンタコセニル、およびこれらの異性形の如き(C₂~C₂₅)アルケニル;フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等の如き(C₆~C₂₅)アリール;ベンジル、フェネチル、フェンプロピル、フェンブチル、フェンヘキシル、ナフトオクチル等の如き(C₇~C₂₅)アラルキル;シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、2-ノ

ルボニル、2-ノルボルネニル等の如き ($C_3 \sim C_8$) シクロアルキルが挙げられる。上記定義に加えて、Xは下記ラジカルを表す。

【0168】

【化60】



【0169】

「置換ヒドロカルビル」という用語は先に定義されたヒドロカルビル基を意味し、該ヒドロカルビル基においては一つ以上の水素原子が（例えばパーフルオロフェニルラジカルの場合のように）Cl、F、Br、およびIの如きハロゲン原子；ヒドロキシル；アミノ；アルキル；ニトロ；メルカプト等で置換されている。

【0170】

第VIII族金属化合物は、さらに有機アンモニウム、有機アルソニウム、有機ホスホニウムの如きカチオン、および下記式で表されるピリジニウム化合物を含有してもよい。

【0171】

【化61】



【0172】

ここでAは窒素、砒素、および燐を表し、 R^{28} で表されるラジカルはそれぞれ独立に、水素、分鎖状または非分鎖状 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル、分鎖状または非分鎖状 ($C_2 \sim C_{20}$) アルケニル、および例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオプチルの如き ($C_5 \sim C_{16}$) シクロアルキル等から

選択することができる。R²⁹とR³⁰はそれぞれ独立に、水素、分鎖状または非分鎖状(C₁~C₅₀)アルキル、直鎖状および分鎖状(C₂~C₅₀)アルケニル、および上記で定義された(C₅~C₁₆)シクロアルキル等から選択される。nは1から5であり、好ましくは1、2または3であり、最も好ましくは1である。R³⁰で表されるラジカルはピリジン環の3、4、および5位に結合しているのが好ましい。

【0173】

R²⁸で表されるラジカル基中の炭素原子の総数を増やすことによって、有機溶媒や多環式モノマーの如き有機媒体に対する遷移金属化合物の溶解度が高くなることに注意すべきである。R²⁸ラジカル基は(C₁~C₁₈)アルキル基から選択されるのが好ましく、ここですべてのR²⁸ラジカル基に対する炭素原子の総数は15から72、好ましくは25から48、より好ましくは21から42である。R²¹ラジカルは直鎖状および分鎖状(C₁~C₅₀)アルキル、より好ましくは(C₁₀~C₄₀)アルキルから選択されるのが好ましい。R³⁰は直鎖状および分鎖状(C₁~C₄₀)アルキル、より好ましくは(C₂~C₃₀)アルキルから選択されるのが好ましい。

【0174】

有機アンモニウムカチオンの具体例としては、トリドデシルアンモニウム、メチルトリカプリルアンモニウム、トリス(トリデシル)アンモニウムおよびトリオクチルアンモニウムが挙げられる。有機アルソニウムおよび有機ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリドデシルアルソニウムおよびホスホニウム、メチルトリカプリルアルソニウムおよびホスホニウム、トリス(トリデシル)アルソニウムおよびホスホニウム、およびトリオクチルアルソニウムおよびホスホニウムが挙げられる。ピリジニウムカチオンの具体例としては、エイコシルー4-(1-ブチルペンチル)ピリジニウム、ドコシルー4-(13-ペンタコシル)ピリジニウム、およびエイコシルー4-(1-ブチルペンチル)ピリジニウムが挙げられる。

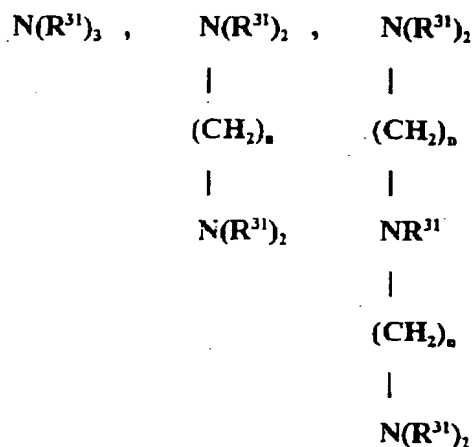
【0175】

パラジウム遷移金属に結合できる適当な中性配位子には、オレフィン；アセチ

レン；一酸化炭素；酸化窒素、アンモニア、アルキルイソシアニド、アルキルイソシアネート、アルキルイソチオシアネートの如き窒素化合物；ピリジンおよびピリジン誘導体（例えば、1,10-フェナントリン、2,2'-ジピリジル）、1,4-ジアルキル-1,3-ジアザブタジエン、1,4-ジアリール-1,3-ジアザブタジエンおよび下記式で表される如きアミン：

【0176】

【化62】



【0177】

ここでR³¹はそれぞれ独立に、上記において定義されたヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、nは2から10である；尿素；アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびそれらのハロゲン化誘導体の如きニトリル；ジエチレングリコールのジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、フランジアリルエーテル、ジエチルエーテル、およびジエチレングリコール環式オリゴマーの如き環式エーテル、の如き有機エーテル；チオエーテル（ジエチルスルフィド）の如き有機スルフィド；アルシン；スチビン；トリアリールホスフィン（例えばトリフェニルホスフィン）、トリアルキルホスフィン（例えばトリメチル、トリエチル、トリプロピル、トリペンタコシル、およびこれらのハロゲン化誘導体）、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、ビス（ジメチルホスフィノ）プロパン、ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、(S) - (-) 2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-バイナフチル、(R) - (+) - 2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-バイ

ナフチル、およびビス（２－ジフェニルホスフィノエチル）フェニルホスフィンの如きホスフィン；ホスフィンオキシド、燐ハロゲン化物；下記式で表される亜燐酸エステル：



ここで R^{31} はそれぞれ独立に、上記において定義された如きヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルを表す；燐オキシハロゲン化物；ホスホネート；ホスホナイト、ホスフィナイト、ケトン；（ $C_1 \sim C_{20}$ ）アルキルスルホキシドの如きスルホキシド；（ $C_6 \sim C_{20}$ ）アリールスルホキシド、（ $C_7 \sim C_{40}$ ）アルカリールスルホキシド等がある。前述の中性配位子が以下に説明されるように任意の第三成分として使用できることは理解されるべきである。

【0178】

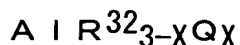
第VIII族の金属イオン源として適当な第VIII族遷移金属化合物の例としては、パラジウムエチルヘキサノエート、トランス－ $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、パラジウム(II)ビス（トリフルオロアセテート）、パラジウム(II)ビス（アセチルアセトネート）、パラジウム(II)２－エチルヘキサノエート、 Pd （アセテート） $_2(PPh_3)_2$ 、パラジウム(II)ブロミド、パラジウム(II)クロリド、パラジウム(II)ヨウダイド、パラジウム(II)オキシド、モノアセトニトリルトリス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(II)テトラフルオロボラート、テトラキス（アセトニトリル）パラジウム(II)テトラフルオロボラート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム(II)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(II)、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトネート、パラジウムビス（アセトニトリル）ジクロライド、パラジウムビス（ジメチルスルホキシド）ジクロライド、ニッケルアセチルアセトネート、ニッケルカルボキシレート、ニッケルジメチルグリオキシム、ニッケルエチルヘキサノエート、 $NiCl_2(PPh_3)_2$ 、 $NiCl_2(PPh_2CH_2)_2$ 、 $(P(シクロヘキシル)_3)HNi(Ph_2P(C_6H_4)CO_2)$ 、 $(PPh_3)(C_6H_5)Ni(Ph_2PCH=C(O)Ph)$ 、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネート）ニッケル(II)、ニッケル(II)ヘキサフルオロアセチルアセトネートテトラハイドレート、ニッケル(II)

トリフルオロアセチルアセトネートジハイドレート、ニッケル (II) アセチルアセトネートテトラハイドレート、ニッケロセン、ニッケル (II) アセテート、ニッケルブロミド、ニッケルクロライド、ジクロロヘキシルニッケルアセテート、ニッケルラクタート、ニッケルオキシド、ニッケルテトラフルオロボレート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、コバルトネオデカノエート、コバルト (II) アセテート、コバルト (II) アセチルアセトネート、コバルト (III) アセチルアセトネート、コバルト (II) ベンゾエート、コバルトクロライド、コバルトブロミド、ジクロロヘキシルコバルトアセテート、コバルト (II) ステアレート、コバルト (II) テトラフルオロボレート、ナフテン酸鉄、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III)、臭化鉄 (II)、臭化鉄 (III)、酢酸鉄 (III)、アセチルアセトネート鉄 (III)、フェロセン、ルテニウムトリス (トリフェニルホスフィン) ジクロライド、ルテニウムトリス (トリフェニルホスフィン) ヒドリドクロライド、ルテニウムトリクロライド、ルテニウムテトラキス (アセトニトリル) ジクロライド、ルテニウムテトラキス (ジメチルスルホキシド) ジクロライド、ロジウムクロライド、ロジウムトリス (トリフェニルホスフィン) トリクロライドが挙げられる。

【0179】

本発明の多成分触媒系の有機アルミニウム成分は下記式で表される。

【0180】



ここで R^{32} はそれぞれ独立に、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル、($C_6 \sim C_{24}$) アリール、($C_7 \sim C_{20}$) アラルキル、($C_3 \sim C_{10}$) シクロアルキルを表し、Qは塩素、フッ素、臭素、ヨウ素、直鎖状および分鎖状 ($C_1 \sim C_{20}$) アルコキシ、($C_6 \sim C_{24}$) アリールオキシから選択されるハロゲン化物または疑ハロゲン化物であり、そしてxは0から2.5、好ましくは0から2である。

【0181】

有機アルミニウム化合物の代表的なものとして、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニ

ウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリス-2-ノルボルニルアルミニウム等の如きトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等の如きジアルキルアルミニウムハロゲン化物；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムアイオダイド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド等の如きモノアルキルアルミニウム二ハロゲン化物；および、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、プロピルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド等の如きアルキルアルミニウムセスキハロゲン化物等がある。

【0182】

ジアルキルアルミニウム水素化物は直鎖状および分鎖状（ $C_1 \sim C_{10}$ ）ジアルキルアルミニウム水素化物から選択され、ジイソブチルアルミニウム水素化物が好ましいジアルキルアルミニウム水素化物化合物である。

【0183】

ジアルキル亜鉛化合物は直鎖状および分鎖状（ $C_1 \sim C_{10}$ ）ジアルキル亜鉛化合物から選択され、中でもジエチル亜鉛が好ましい。ジアルキルマグネシウム化合物は直鎖状および分鎖状（ $C_1 \sim C_{10}$ ）ジアルキルマグネシウムから選択され、中でもジブチルマグネシウムが最も好ましい。アルキルリチウムは直鎖状および分鎖状（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキルリチウム化合物から選択される。ブチルリチウムが好ましいアルキルリチウムである。

【0184】

本発明の実施の際に、第VIII族金属イオン源から得られる触媒系は、助触媒化合物の群から選択される成分と第三成分化合物のどちらか一方またはその両方と

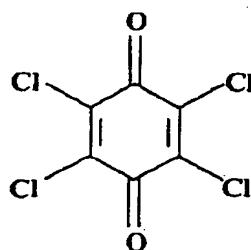
併用される。

【0185】

第三成分の例としては、 $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ 、 TiCl_4 、 SbF_5 、トリス（パーフルオロフェニル）ボロン、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ の如きルイス酸；ヘキサフルオロアンチモン酸（ HSbF_6 ）、 HPF_6 水和物、トリフルオロ酢酸（ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ）、および $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、およびパラトルエンスルホン酸の如き強ブロンステッド酸；ヘキサクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、3-ブテン酸-2,2,3,4,4-ペンタクロロブチルエステル、ヘキサフルオログルタル酸、ヘキサフルオロイソプロパノール、およびクロラニルの如きハロゲン化合物、

【0186】

【化63】



【0187】

例えばホスフィンやホスファイトの如き電子供与体やブタジエン、シクロオクタジエン、およびノルボルナジエンの如き（ $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ ）脂肪族および（ $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ ）脂環式ジオレフィンから選択されるオレフィン性電子供与体が挙げられる。

【0188】

強ブロンステッド酸の酸度は、それらのハメットの酸度関数 H_0 を決定することによって正確に測定される。ハメットの酸度関数の定義は、1988年発行のウィリー-インターサイエンスのエフ. エー. コットン（F. A. Cotton）とジー. ウィルキンソン（G. Wilkinson）による先進無機化学の107ページに記載されている。

【0189】

前述のように、中性配位子は電子供与性を備えた任意の第三成分として使用で

きる。

本発明の実施態様の一つにおいて、多成分触媒系は、第VIII族金属化合物の如き触媒成分、助触媒化合物、および第三成分（もし使用されれば）を炭化水素溶媒またはハロ炭化水素溶媒中で一緒にした後に、少なくとも一種類のシリル官能性多環式モノマーからなる反応媒体中で該予備混合された触媒系を混合する方法によって調製することができる。あるいは、（該任意の第三成分が使用されたと仮定して）、任意の二つ触媒系成分を炭化水素溶媒またはハロ炭化水素溶媒中で予備混合し次いで反応媒体中に投入する。残りの触媒成分は、該予備混合成分を添加する前または添加した後に該反応媒体に添加することができる。

他の実施態様においては、該多成分触媒系はすべての触媒成分を反応媒体中で混ぜ合わせることによってその場で調製することができる。添加の順序は重要ではない。

【0190】

本発明の多成分触媒系の一つの実施態様において、代表的な触媒系は、ニッケルエチルヘキサノエートの如き第VIII族遷移金属の塩、トリエチルアルミニウムの如き有機アルミニウム化合物、および $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ およびヘキサフルオロアンチモン酸（ HSbF_6 ）の如き第三成分の混合物を、アルミニウム/ $\text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ /ニッケル/酸モル比が $10/9/1/0.5 \sim 2$ という好ましいモル比になる割合で含有している。反応式を以下に示す。

【0191】

1. ニッケルエチルヘキサノエート + HSbF_6 + $9 \text{BF}_3 \cdot \text{エーテラート}$ + 10 トリエチルアルミニウム → 活性触媒

本発明の多成分触媒系の他の実施態様では、触媒系は以下の反応式に示されるように、ニッケルエチルヘキサノエートの如きニッケルの塩、トリエチルアルミニウムの如き有機アルミニウム化合物、およびトリス（パーフルオロフェニル）ボロンの如き第三成分であるルイス酸からなる。

2. ニッケルエチルヘキサノエート + トリス（パーフルオロフェニル）ボロン + トリエチルアルミニウム → 活性触媒

本発明の多成分触媒系の他の実施態様では、第三成分は様々のハロゲン化活性

体から選択されるハロゲン化合物である。代表的な触媒系は、以下に示されるように、第VIII族遷移金属の塩、有機アルミニウム、および第三成分であるハロゲン化合物からなる。

3. ニッケルエチルヘキサノエート+トリエチルアルミニウム+クロラニル → 活性触媒

本発明の多成分触媒系のさらに他の実施態様では、助触媒が全く存在しない。触媒系は、以下に示されるように、第VIII族遷移金属の塩（例えば、3-アリルニッケルブロミド二量体）およびルイス酸（例えば、トリス（パーフルオロフェニル）ボロン）からなる。

4. η^3 -アリルニッケルクロライド+トリス（パーフルオロフェニル）ボロン → 活性触媒

【0192】

本発明の単一成分触媒系と多成分触媒系の両方の金属カチオン錯体における第VIII族金属の選択が、得られたポリマーの微細構造と物性に影響することが分かった。例えば、パラジウム触媒は、2位と3位のみで鎖につながっていて、ある程度の立体規則性を示すノルボルネン単位を通常与える。第二触媒系と上記式E $\eta^3Ni(C_6F_5)_2$ の単一成分触媒系によって触媒されたポリマーは、そのポリマー主鎖の二つの末端基の少なくとも一つにパーフルオロフェニル基を有している。つまり、パーフルオロフェニル部分は、該ポリマーの二つの末端基の一方または両方に存在できる。どちらにしても、該パーフルオロフェニル基は、ポリマー主鎖の末端多環式繰返し単位に共有結合し且つそこからぶら下がっている。

【0193】

本発明の単一成分触媒と多成分触媒を用いた反応は、該触媒系に悪影響を与えず且つモノマーのための溶媒である有機溶媒中で実施される。有機溶媒の例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびデカンの如き脂肪族（非極性）炭化水素；シクロペンタンやシクロヘキサンの如き脂環式炭化水素；ベンゼン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トルエン、およびキシレンの如き芳香族炭化水素；メチレンクロライド、クロロホルム、カーボンテトラクロライド、エチルクロライド、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,

2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、および1-クロロペンタンの如きハロゲン化（極性）炭化水素が挙げられる。

【0194】

反応溶媒の選択は、触媒の選択や、重合をスラリー法または溶液法として実施することが望ましいかどうか等の数々の要因に基づいて行われる。本発明において説明される触媒の大部分に対して好ましい溶媒とは、メチレンクロライドや1,2-ジクロロエタンの如き塩素化炭化水素、およびクロロベンゼンやニトロベンゼンの如き芳香族炭化水素が挙げられ、単純な炭化水素では官能性NB型モノマーの転化率が低くなるため、上記二種類の炭化水素と比較してあまり好ましくはない。驚くべきことに、特定の触媒系、最も顕著なものとして第VIII族金属化合物とアルキルアルミニウムハロゲン化物、特にモノアルキルアルミニウム二ハロゲン化物、（例えばエチルアルミニウムジクロライド）に基づく多成分触媒と上記第二触媒が、ヘプタン、シクロヘキサン、およびトルエンの如き単純な炭化水素中で使用されたときに良好な結果（および高いモノマー転化率）を残すことが発見された。

【0195】

単一成分および多成分触媒のための第VIII族金属に対する全モノマーのモル比は20:1から100,000:1、好ましくは50:1から20,000:1、より好ましくは100:1から10,000:1の範囲でもよい。

【0196】

多成分触媒系において、助触媒金属（例えば、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、およびリチウム）対第VIII族金属のモル比は100:1以下、好ましくは30:1以下、最も好ましくは20:1以下の範囲である。

【0197】

第三成分は第VIII族金属に対して0.25:1から20:1の範囲のモル比で使用される。酸を第三成分として使用された場合、酸の第VIII族金属に対するモル比の範囲は4:1以下、好ましくは2:1以下である。

【0198】

本発明の重合反応が実施される温度は、通常 -100°C から 120°C 、好ましくは -60°C から 90°C 、そして最も好ましくは -10°C から 80°C の範囲である。

【0199】

本発明にとって最適な温度は数々の変数、主に触媒の選択と反応希釈剤の選択に依存している。このように、あらゆる所定の重合に対して、最適な温度はこれらの変数を考慮しながら実験的に決定される。

【0200】

これらの触媒およびポリマー系を構築する過程で、パラジウム触媒を生長過程にあるポリマー主鎖に結合させるパラジウム-炭素結合が特に安定していることが確認された。これは酸不安定性基、エステルおよびカルボン酸官能基を含有する多環式モノマーを重合する際の主だった利益であり、というのもパラジウム触媒が上記官能基に対して非常に抵抗力があるからである。しかしながら、この安定性によってパラジウム触媒残渣を、得られたポリマーから除去しにくくもなる。これらの組成物の開発中に、該パラジウム-炭素結合が、好ましくはアルコール、湿気、またはカルボン酸の如きプロトン溶媒の存在下で、一酸化炭素を用いて都合よく切断されて（ろ過や遠心分離によって除去できるパラジウム金属の沈殿物となる）ことができることが分かった。

【0201】

本発明の方法によって得られたポリマーは、約1,000から約1,000,000、好ましくは約2,000から約700,000、より好ましくは約5,000から約500,000、そして最も好ましくは約10,000から約50,000の範囲の分子量(M_n)で生成される。

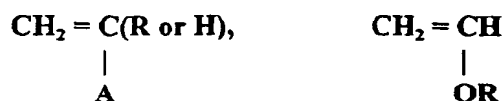
【0202】

分子量は触媒の対モノマー比、例えば開始剤の対モノマー比を変えることによって制御できる。低分子量のポリマーやオリゴマーも連鎖移動剤の存在下で重合を行うことによって約500から約500,000の範囲で形成することができる。繰り返し単位数が4~50であるマクロモノマーやオリゴマーは、隣接する炭素原子間に末端オレフィン性二重結合を有する化合物から選択されるCTA（

連鎖移動剤)の存在下で製造することができ、ここで該隣接する二つの炭素原子の少なくとも一方には二つの水素原子が結合している。該連鎖移動剤は、スチレン系(非スチレン系)、ビニルエーテル系(非ビニルエーテル系)および共役ジエン系のみである。非スチレン系および非ビニルエーテル系とは、以下の構造を有する化合物が本発明の連鎖移動剤から除外されることを意味する。

【0203】

【化64】



【0204】

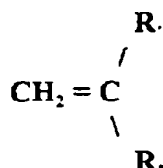
ここでAは芳香族置換基であり、Rはヒドロカルビルである。

【0205】

本発明の好ましい連鎖移動剤は下記式で表される。

【0206】

【化65】



【0207】

ここでR, およびR., はそれぞれ水素、分鎖状または非分鎖状(C₁~C₄₀)アルキル、分鎖状または非分鎖状(C₂~C₄₀)アルケニル、およびハロゲンを表す。

【0208】

上記連鎖移動剤の中でも、エチレン、プロピレン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセン、1,7-オクタジエン、および1,6-オクタジエン、あるいはイソブチレンの如き、炭素数が2~10であるα-オレフィンが好ましい。

【0209】

あらゆる所定の結果に対する最適な条件とは上記のすべての要因を考慮しながら熟練した技術者によって実験的に決定されるべきであるが、適切な場合に都合よく利用できる一般的な指針が数多く存在する。一般的に、 α -オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン）が最も効果的な連鎖移動剤であり、1,1-二置換オレフィン（例えば、イソブチレン）の効果は α -オレフィンよりも劣る。つまり、他の条件がすべて同じだとすると、所定の分子量を得るのに必要なイソブチレンの濃度はエチレンが使用された場合よりも高くなる。スチレン性オレフィン、共役ジエン、およびビニルエーテルは、本明細書において説明される触媒で重合する性質のために連鎖移動剤としては効果的ではない。

【0210】

該CTAは、NB型モノマーの全モル量に基づいて約0.10モル%から50モル%以上の範囲の量で利用できる。該CTAは、0.10から10モル%の範囲で使用されるのが好ましく、0.10から5.0モル%の範囲で使用されるのがより好ましい。前述のように、触媒の種類と感度、CTAの効率および所望の末端基に依存して、CTAの濃度は（存在するNB官能性モノマーの全量に基づいて）50モル%を超える値、例えば60から80モル%でもよい。オリゴマーやマクロモノマー用途等において本発明の低分子量実施態様を実現するために、CTAの濃度をより高く（例えば、100モル%よりも大きく）する必要があるかもしれない。そのような高い濃度を持ってしてもCTA（イソブチレンは例外であるが）はポリマー主鎖中に共重合せず、むしろ各ポリマー鎖に対する末端基として挿入されることに注意することは重要であり且つ驚くべきことである。連鎖移動に加えて、本発明の方法は末端 α -オレフィン性末端基をポリマー鎖の末端に設置できるようにする手段を提供する。

【0211】

該CTAの存在下で製造される本発明のポリマーは約1,000から約500,000、好ましくは約2,000から約300,000、最も好ましくは約5,000から約200,000の範囲の分子量（ M_n ）を有する。

【0212】

本発明のフォトレジスト組成物は、前述の多環式組成物、溶媒、および感光性酸発生剤（光開始剤）からなる。任意に、溶解抑制剤を該組成物の最大約20重量%の量で添加することができる。適当な溶解抑制剤にはt-ブチルコレートがある（ジェイ・ビー・クリヴェロら [J. V. Crivello et al.] , 化学増幅された電子ビームフォトレジスト、Chem. Mater.、1996、8、376-381）。

【0213】

放射線を照射すると、感放射線性酸発生剤は強酸を生じる。適当な光開始剤には、トリフレート（triflates）（例えば、トリフェニルスルホニウムトリフレート）、ピロガロール（例えば、ピロガロールのトリメシレート）；トリアリールスルホニウムおよびジアリールヨージウムヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート、トリフルオロメタンスルホネートの如きオニウム塩；ヒドロキシイミドのエステル、 α, α' -ビス-スルホニルジアゾメタン、ニトロ置換ベンジルアルコールとナフトキノン-4-ジアジドのスルホン酸エステルが挙げられる。他の適当な光酸開始剤は、レイクマリスら（Reichmanis et al.）、Chem. Mater. 3、395、（1991）に記載されている。トリアリールスルホニウムまたはジアリールヨードニウム塩を含有する組成物は、深紫外線光（193から300nm）に対する感度がよいという点で好ましく、非常に解像度の高い像を与える。最も好ましいのは、非置換および対称または非対称置換ジアリールヨードニウムまたはトリアリールスルホニウム塩である。該光酸開始剤成分は、ポリマーの1から100w/w%を占める。好ましい濃度範囲は5から50w/w%である。

【0214】

本発明のフォトレジスト組成物は、該光酸開始剤を中間紫外線から可視光線までの範囲のより長い波長に対して感度化することのできる増感剤を任意に含有する。目的とする用途に依存して、そのような増感剤には、ピレンやペリレンの如き多環式芳香族が包含される。光酸開始剤成分の感度化はよく知られており、本明細書に合体される米国特許第4,250,053号、4,371,605号、および4,491,628号に記載されている。本発明は特定の種類の増感剤や光酸開

始剤に限定はされない。

【0215】

本発明はさらに基板上にポジ階調のレジスト像を生成する方法に関連し、該方法は、(a) 本発明のポジ階調のレジスト組成物からなるフィルムで基板を被覆し、(b) 放射線に対して該フィルムを像の形状に露光し、そして(c) 該像を現像する工程からなる。

【0216】

該第一工程では、適当な溶媒に溶かしたポジ階調のレジスト組成物からなるフィルムで基板を被覆する。適当な基板はシリコン、セラミック、ポリマー等で構成される。適当な溶媒にはプロプレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、シクロヘキサノン、ブチロラクトート、エチルラクトート等が包含される。該フィルムをスピニング、スプレーコーティング、またはドクターブレードの如き従来公知の技術を用いて基板上に被覆することができる。該フィルムを放射線に露光する前に、該フィルムを約1分程の短い時間の間に約90℃から150℃の高められた温度まで加熱することが好ましい。本発明の第二工程では、該フィルムを放射線に対して像の形状に露光するが、該放射線としては電子ビームが適当であり、紫外線またはX線、好ましくは約193nmから514nm、好ましくは約193nmから248nmの波長が適当である紫外線放射線の如き電磁放射線が好ましい。適当な放射線源としては、水銀、水銀／キセノン、およびキセノンランプ、X線または電子ビームが挙げられる。該放射線は感放射線性酸発生剤に吸収されて、露光された部分に遊離酸を生ずる。該遊離酸は共重合体の酸不安定性ペンダント基の開裂を触媒し、該開裂によって該共重合体は溶解抑制剤から溶解増強剤へと変化し、これにより露光されたレジスト組成物の水性塩基に対する溶解度が高くなる。意外なことに、該露光されたレジスト組成物は水性塩基に容易に溶解する。この溶解度は、脂環式主鎖の複雑な性質およびカルボン酸官能基を有するノルボルネンモノマー単位の高い分子量を鑑みると、驚くべきことであり且つ予想外のことである。該フィルムを照射線に露光後、約1分間の短い時間、約90℃から150℃の高められた温度で再度加熱することが好ましい。

【0217】

第三工程では、適当な溶媒を用いてポジ階調の像が現像される。適当な溶媒には水性塩基があり、テトラメチルアンモニウム水酸化物やコリンの如き金属イオンを含有しない水性塩基が好ましい。本発明の組成物は、高いコントラストと真直壁体を有するポジ型画像を提供する。一義的に、本発明の組成物の溶解性は、単に共重合体の組成を変えることによって変えることができる。

【0218】

本発明はさらに、本発明の方法によって製造された集積回路チップ、マルチチップモジュール、あるいは回路基板の如き集積回路アセンブリに関する。該集積回路アセンブリは、(a) 本発明のポジ階調のレジスト組成物からなるフィルムで基板を被覆し、(b) 該フィルムを放射線に対して像の形状に露光し、(c) 該像を現像して該基板を露出し、そして(d) 従来公知の技術によって該基板上の現像されたフィルム内に回路を形成する工程によって基板上に形成された回路からなる。

【0219】

該基板を露光した後に、蒸着、スパッタリング、めっき、化学蒸着法、またはレーザー励起蒸着の如き従来公知の技術によって該基板を導電性金属の如き導電性材料によって被覆することによって、回路パターンを露出領域内に形成することができる。該フィルムの表面を削ることによって余分な導電性材料を取り除くことができる。誘電材料は、回路の製造中に同様な手段で蒸着させることもできる。ホウ素、燐、または砒素の如き無機イオンを、pまたはn型ドーブ回路トランジスターの製造中に基板に注入することができる。回路を形成する他の方法は当業者にとって公知である。

【0220】

以下の実施例は本発明の特定の組成物の調製法および使用法を詳しく説明したものである。詳細な調製法は、上記の調製法をもっと一般的に説明したものの範囲内にあり且つそれらを例示する役割を果たす。該実施例は説明の目的にのみ提供されるものであり、本発明の範囲を限定するためのものではない。

前述のように、フォトレジストはフォトマスクから基板へのパターンを作成お

よび複製するのに用いられる。この転写の効果は、結像性放射線の波長、フォトレジストの感度、および露出部分で基板をパターン化するエッチング条件に対するフォトレジストの抵抗力によって決定される。フォトレジストは消耗形式でもっとも多く使用され、この形式においてフォトレジストは（ポジ階調のフォトレジストのための）非露光部においてエッチングされ、基板は露光部においてエッチングされる。該フォトレジストが有機的なのに対し該基板は通常無機であるため、該フォトレジストは反応性イオンエッチング（RIE）法において本質的により高いエッチング速度を有し、これにより該フォトレジストの厚みが基板材料の厚みよりも大きいことが必要となることが必要とされる。フォトレジスト材料のエッチング速度が低ければ低いほど、フォトレジスト層の厚みが小さくならなければならない。その結果、より高い解像度が得られる。従って、フォトレジストのRIE速度が低ければ低いほど、処理の観点から見ればより魅力的である。エッチング速度はポリマー主鎖によって主に決定され、以下にこのことを、半導体製造において通常用いられるRIE技術である塩素プラズマエッチング法の場合について示す。

実施例だけでなく本明細書全体を通じて使用されるように、モノマーの対触媒比はモル対モル基準に基づいている。

【0221】

番号	ポリマー	正規化RIE速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
1	ノボラックレジスト	1.0
2	ポリヒドロキシスチレンレジスト	0.98
3	248 nm (深紫外線)	1.14
	(アクリレートターポリマー／ノボラック混合物、 米国特許第5,372,912号)	
4	193 nm (ポリアクリレートターポリマー、 アレンら [Allen et al.]、会報SPIE、 2438 (1)、474 (1995))	1.96
5	ホモポリノルボルネン	0.83

【0222】

ポリマー1と2が主として芳香族であるのに対し、ポリマー3はそのエッチング速度を増加させる少量のアクリレートで共重合されている。ポリマー4は、193 nmにおいて透明性を実現させるアクリレート類を完全に基本としている（芳香族環が該物質をこの領域において不透明にするため、慣用のノボラック類やp-ヒドロキシスチレンに基づく193 nmにおいて存立できるレジストの候補となるものは存在しない）。該エッチング速度は、このポリマーに対しては、おおよそ二倍となる。ポリマー5は、193 nmにおいて透明性を提供するだけでなく、標準的なフォトレジスト材料（1と2）のエッチング速度よりもむしろ低いエッチング速度を有していた。そのため、本発明のニッケル多成分系触媒を用いて調製されたポリマー5（付加環状オレフィン）の主鎖は、より長い波長で露光された市販の材料に相当するRIE特性を有する、193 nmで機能するレジストを供給するため文献に記されたこれまでのすべての試みを超える改善である。実際のところ、付加環式オレフィンポリマーは、より長い波長における耐エッチング性の点でもいくつかの利点を提供できる。C/H比が高くなると高分子材料のエッチング速度が減少することは文献（エッチ・ゴカン [H. Gokan]、エス・エショー [S. Esho]、およびワイ・オーニシ [Y. Ohnishi]、J. Electrochem. Soc、130 (1)、143 (1983)）に記載されている。この仮定に基づき、ポリマー5のエッチング速度は芳香族系とアクリレート系との間に存在するはずである。付加環式オレフィンは芳香族系よりも優れた耐エッチング性を示すことは驚くべきことである。

【0223】

実施例1

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50 mlのガラス瓶に、5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル（カルボ- t-ブトキシノルボルネン）（2.0 g、10.3 mmol、エキソ、エンド比=44:56）を投入した。この攪拌されたモノマーに、クロロベンゼン（5 ml）中の η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体（38 mg、103 μ mol）をクロロベンゼン（5 ml）中のヘキサフルオロアンチモン酸銀（99 mg、290 μ mol）に30分間かけて添加しそして（沈殿した塩化銀を除去するため）マイクロポアフィ

ルターで濾別することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。その後、得られた混合物を36時間反応させてゲル化させ、透明な黄色のゲルを得た。得られたゲルを過剰のメタノールに添加すると同時に、白い粉末状のポリマーが沈殿した。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。該ポリマーの収量は1.5 g (75%) であった。該ポリマー中のエステル含有モノマーの存在は、 1728 cm^{-1} (C=O伸縮)、 1251 cm^{-1} (C-O-C伸縮) および 1369 と 1392 cm^{-1} (t-ブチル基の特性) における強いバンドと未変換のモノマー (プロトンNMR) が存在しないことを示す赤外線分析によって証明された。該ポリマーの分子量 (Mw) は22,500であることが分かった。(10°C/分の昇温速度で加熱される) 窒素下における熱重量分析 (TGA) によって、該ポリマーは約210°Cまで熱的に安定であり、さらに260°Cまでの重量損失がおおよそ28%である (これはイソブテンであるt-ブチル基が完全に消失して5-ノルボルネン-カルボン酸のホモポリマーが得られることを示している) ことを示し、そして該ポリマーが約400°Cにおいて劣化 (総重量損失が90%) することが明らかになった。

【0224】

実施例2

テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ノルボルネン (0.8 g、8.6 mmol)、1,2-ジクロロエタン (8 ml)、および5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル (カルボ- t-ブトキシノルボルネン) (0.2 g、1 mmol、エキソ、エンド比=44:56) を投入した。この攪拌された溶液に、ニッケルエチルヘキサノエート ($3\text{ }\mu\text{mol}$)、トリスパーフルオロフェニルボロン ($23\text{ }\mu\text{mol}$) およびトリエチルアルミニウム ($27\text{ }\mu\text{mol}$) を周囲温度で添加した。添加直後に反応が起こり、10秒経過するまでに溶液から白色のポリマーが沈殿し始めた。該反応を60分間実施し、その後反応器の内容物をシクロヘキサンに溶解させ過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、80°Cの真空オーブン中で一晩乾燥させた。該コポリマーの収量は0.9 g (90%) であった。該コポリマーの分子量はGPC法を用いて求められ、その分子量が535,000 (Mw

）、多分散性が4.7であることが分かった。

【0225】

実施例3

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル（カルボ-tert-ブトキシノルボルネン）（2.2g、11.3mmol、エキソ、エンド比=44:56）を投入した。この攪拌されたモノマーに、ジクロロエタン（6ml）中の η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体（29mg、74 μ mol）をジクロロエタン（6ml）中のテトラフルオロ硼酸銀（61mg、311 μ mol）に30分間かけて添加しそして（沈殿した塩化銀を除去するために）マイクロポアフィルターで濾別することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。その後、得られた混合物を36時間反応させてゲル化させ、透明な黄色のゲルを得た。得られたゲルを過剰メタノールに添加すると同時に、白い粉末状のポリマーが沈殿した。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。該ポリマーの収量は1.4g（64%）であった。該ポリマー中のエステル含有モノマーの存在は、1728 cm^{-1} （C=O伸縮）、1251 cm^{-1} （C-O-C伸縮）および1369と1392 cm^{-1} （t-ブチル基の特性）における強いバンドと未変換のモノマーまたはカルボン酸官能基（プロトンNMRおよびIR）が存在しないことを示す赤外線分析によって証明された。該ポリマーの分子量（Mw）は54,100であることが分かった。（10℃/分の昇温速度で加熱される）窒素下における熱重量分析（TGA）によって、該ポリマーは約210℃まで熱的に安定であり、さらに250℃までの重量損失がおおよそ29%である（これはイソブテンであるt-ブチル基が完全に消失して5-ノルボルネン-カルボン酸のホモポリマーが得られることを示している）ことを示し、そして該ポリマーが約400℃において劣化（総重量損失が80%）することが明らかになった。

【0226】

実施例4

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた100mlのガラス瓶に、ノルボルネン（1.16g、12.3mmol）、1,2-ジクロロエタン（50ml）

1) および5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル(カルボ- t-ブトキシノルボルネン)(0.6 g、3.1 mmol、エキソ、エンド比=44:56)を投入した。この攪拌された溶液に、パラジウムビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ペンタンジオネート)(31 μ mol)とトリスパーフルオロフェニルボロン(279 μ mol)を周囲温度で添加した。該反応を16時間実施し、その後反応器の内容物を過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、80°Cの真空オープン中で一晩乾燥させた。コポリマーの収量は0.54 g (31%)であった。

【0227】

実施例5

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた50 mlのガラス瓶に、5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル(カルボ- t-ブトキシノルボルネン)(4.4 g、22.7 mmol、エキソ、エンド比=44:56)を投入した。この攪拌された溶液に、ジクロロエタン(7 ml)中の η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体(41.5 mg、113 μ mol)をジクロロエタン(7 ml)中のテトラフルオロ硼酸銀(42 mg、215 μ mol)に30分間かけて添加しそして(沈殿した塩化銀を除去するために)マイクロポアフィルターで濾別することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。得られた反応混合物を油浴で75°Cまで温めた。90分後、該混合物が固化して灰色のポリマー素材が得られたことが確認された。該素材をアセトンに溶解させると暗色の溶液が得られた。ガス状の一酸化炭素を該溶液中で30分間発泡させると微細化された黒色の沈殿物(金属パラジウムと、おそらく他の触媒残渣)が多量に得られた。この沈殿物を遠心分離にかけて除去し、この工程を二回繰り返した。最後に、得られた無色の溶液を45ミクロンのマイクロディスクでろ過し、アセトン溶液を過剰ヘキサンに添加することによってポリマーを沈殿させた。得られた白色のポリマーを遠心分離機で分離し、一晩乾燥させて白色粉末状のコポリマー(2.21 g、50%)を得た。(10°C/分の昇温速度で加熱される)窒素下における熱重量分析(TGA)によって、該ポリマーは約210°Cまで熱的に安定であり、さらに260°Cまでの重量損失がおおよそ28%である(これはイ

ソブテンである t -ブチル基が完全に消失して5-ノルボルネン-カルボン酸のホモポリマーが得られることを示している)ことを示し、そして該ポリマーが約400°Cにおいて劣化(総重量損失が90%)することが明らかになった。該ポリマーの分子量は、 $M_n=3,300\text{ g/mol}$ 、 $M_w=6,900\text{ g/mol}$ (THF中におけるGPC、ポリスチレン基準)であることが確認された。

【0228】

実施例6

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、5-ノルボルネン-カルボン酸の t -ブチルエステル(カルボ- t -ブトキシノルボルネン)の純粋なエキソ異性体(0.6g)を投入した。この攪拌されたモノマーに、ジクロロエタン(10ml)中の η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体(30mg)をジクロロエタン(20ml)中のヘキサフルオロアンチモン酸銀(50mg)に30分間かけて添加しそして(沈殿した塩化銀を除去するために)マイクロポアフィルターで濾別することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。その後、反応を15時間実施する間に、得られた混合物を過剰メタノールに添加し、白色粉末状のポリマーを沈殿させた。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。該ポリマーの収量は0.5g(85%)であった。該ポリマーの分子量(M_w)は46,900、多分散性は2.4であることが分かった。

【0229】

実施例7

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた100mlのガラス瓶に、ノルボルネン(4.01g、42.6mmol)、1,2-ジクロロエタン(50ml)および5-ノルボルネン-カルボン酸の t -ブチルエステル(カルボ- t -ブトキシノルボルネン)(2g、10.3mmol、エキソ、エンド混合物)を投入した。この攪拌された溶液に、1,2-ジクロロエタン(3ml)中で η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体(10mg、27.3 μmol)をヘキサフルオロアンチモン酸銀(19.6mg、57 μmol)と30分間反応させそしてマイクロポアフィルターでろ過することによって調製された触媒溶液を、周囲

温度で添加した。該反応を20時間実施し、その後反応器の内容物を過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。コポリマーの収量は4.15 gであった。該コポリマーの分子量はGPC法を用いて求められ、その分子量が618,000 (Mw)、多分散性が7.1であることが分かった。

【0230】

実施例8

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた100mlのガラス瓶に、ノルボルネン（3.75 g、39.8 mmol）、1,2-ジクロロエタン（50 ml）および5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル（カルボ-tert-ブトキシノルボルネン）（2 g、10.3 mmol、エキソ、エンド混合物）を投入した。この攪拌された溶液に、パラジウムエチルヘキサノエート（12 μ mol、トリス（パーフルオロフェニルボロン）（108 μ mol）とトリエチルアルミニウム（120 μ mol））を周囲温度で添加した。該反応を72時間実施し、その後反応器の内容物を過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させてから、再度クロロベンゼンに溶解させ、過剰メタノールで再沈殿し、ろ過し、メタノールで洗浄した後に、80℃の真空オーブン中で一晩乾燥させた。コポリマーの収量は1.66 gであった。該コポリマーの分子量はGPC法を用いて求められ、その分子量は194,000 (Mw)、多分散性は2.3であることが分かった。該コポリマー中のエステル含有モノマーの存在は、1730 cm^{-1} (C=O伸縮)と1154 cm^{-1} (C-O-C伸縮)におけるバンドと未変換のモノマー（プロトンNMR）が存在しないことを示す赤外線分析によって証明された。

【0231】

実施例9

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた100mlのガラス瓶に、1,2-ジクロロエタン（25 ml）および5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル（カルボ-tert-ブトキシノルボルネン）（10 g、51.5 mmol、エキソ、エンド混合物）を投入した。この攪拌された溶液に、1,2-ジ

クロロエタン (10 ml) 中で η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体 (82 mg、223 μmol) をヘキサフルオロアンチモン酸銀 (200 mg、581 μmol) と30分間反応させそしてマイクロポアフィルターでろ過することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。該反応を48時間実施し、その後反応器の内容物を過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。ホモポリマーの収量は4.5 gであった。

【0232】

実施例10

テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた100 mlのガラス瓶に、1,2-ジクロロエタン (50 ml)、5-ノルボルネン-カルボン酸のt-ブチルエステル (カルボ- t-ブトキシノルボルネン) (5 g、25.8 mmol、エキソ、エンド混合物)、ノルボルネン (0.82 g、8.7 mmol) および5-トリエトキシシリルノルボルネン (0.47 g、1.8 mmol) を投入した。この攪拌された溶液に、1,2-ジクロロエタン (10 ml) 中で η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体 (47.2 mg、128 μmol) をテトラフルオロ硼酸銀 (138 mg、700 μmol) と30分間反応させそしてマイクロポアフィルターでろ過することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。該反応を48時間実施し、その後反応器の内容物を過剰メタノール中に注ぎ込んだ。該ポリマーを過剰メタノールで洗浄し、乾燥させた。ターポリマーの収量は5.3 gであった。該ターポリマーの分子量はGPC法を用いて求められ、その分子量は39,900 (Mw)、多分散性は3.2であることが分かった。

【0233】

実施例11

テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた50 mlのガラス瓶に、7.25 g (37.5 mmol) のノルボルネンのt-ブチルエステル、1.9 g (12.5 mmol) のノルボルネンのメチルエステル、50 mlの蒸留直後のジクロロエタンを投入し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で脱気した。テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた10 mlのガラス瓶に、0.0365 g (0.1 mmol) の (最終的にモノマー対触媒の比が500/1を得るため

の) η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体と2mlのジクロロエタンを投入した。別の10mlのガラス瓶には0.0344g (0.1mmol)のヘキサフルオロアンチモン酸銀と2mlのジクロロエタンを投入した。触媒溶液は、アリルパラジウムクロライド二量体溶液をヘキサフルオロアンチモン酸銀溶液とドライボックス内で混合することによって調製された。直後に塩化銀塩の沈殿が見られ、該塩をろ過して透明な黄色い溶液を得た。該活性黄色触媒溶液をシリンジを用いてモノマー溶液に添加し、得られた反応混合物を60°Cで20時間攪拌した。明確な粘度増加は見られなかったが、溶液中には固形物が沈殿しており、該溶液を冷却し、ロトバップ中で濃縮し、ヘキサン中に沈殿させると白色のポリマーが得られた。その収率は2.3g、26%であった。得られたポリマーを常温真空下で乾燥させ、GPCを用いてその分子量を分析した。GPCはポリスチレン基準を用いたTHF中で得られた。該分子量は、 $M_n = 1,950 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 3,150 \text{ g/mol}$ であることが確認された。 $^1\text{H NMR}$ は、ノルボルネンのメチルエステルとt-ブチルエステルの両方が存在することと少量のt-ブチル加水分解生成物、つまり酸、が存在することを示した。

【0234】

実施例12

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、2.42g (12.5mmol)のノルボルネンのt-ブチルエステル、5.7g (37.5mmol)のノルボルネンのメチルエステル、50mlの蒸留直後のジクロロエタンを投入し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で脱気した。テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた10mlのガラス瓶に、モノマー対触媒の比が500/1で η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体を0.0365g (0.1mmol)およびジクロロエタンを2ml投入した。別の10mlのガラス瓶には0.0344g (0.1mmol)のヘキサフルオロアンチモン酸銀と2mlのジクロロエタンを投入した。触媒溶液は、アリルパラジウムクロライド二量体溶液をヘキサフルオロアンチモン酸銀溶液とドライボックス内で混合することによって調製された。直後に塩化銀塩の沈殿が見られ、該塩をろ過して透明な黄色い溶液を得た。該活性黄色触媒溶液をシリンジを用いてモノマー溶液に添

加し、得られた反応混合物を60℃で20時間攪拌した。明確な粘度増加は見られなかったが、溶液中には固形物が沈殿しており、該溶液を冷却し、ロトバップ中で濃縮し、ヘキサンに沈殿させると白色のポリマーが得られた。その収率は2.05 g、25%であった。得られたポリマーを常温真空下で乾燥させ、GPCを用いてその分子量を分析した。GPCはポリスチレン基準を用いたTHF中で得られた。該分子量は、 $M_n = 1,440 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 2,000 \text{ g/mol}$ であることが確認された。 $^1\text{H NMR}$ は、ノルボルネンのメチルエステルと t -ブチルエステルの両方が存在することと少量の t -ブチル加水分解生成物、つまり酸、が存在することを示した。

【0235】

実施例13

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた25mlのガラス瓶に、まず2 g (7.94 mmol) のジカルボン酸のビスクロ [2.2.1] ヘプトー5-エン-エキソ、-2- t -ブチル、エキソ-3-メチルエステルの純粋物を投入し、次に15mlの蒸留直後の塩化メチレンと10mlのメタノールを投入し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で脱気した。テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた10mlのガラス瓶に、モノマー対触媒の比が500/1で、 η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体を0.00588 g (0.0158 mmol) および塩化メチレンを2ml投入した。別の10mlのガラス瓶には0.0108 g (0.0312 mmol) のヘキサフルオロアンチモン酸銀と2mlの塩化メチレンを投入した。触媒溶液は、 η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体溶液とヘキサフルオロアンチモン酸銀溶液とをドライボックス内で混合することによって調製された。直後に塩化銀塩の沈殿が見られ、該塩をろ過して透明な黄色い溶液を得た。該活性黄色触媒溶液をシリンジを用いて50℃でモノマー溶液に添加し、得られた反応混合物を室温で16時間攪拌した。明確な粘度増加は見られず、該溶液を0.5 μ のフィルターでろ過し、ロトバップを用いて濃縮した。得られた濃縮溶液をメタノールに溶解させ、メタノールと水の混合液中に沈殿させて白色の固形収量 (65%) を得た。該分子量は、 $M_n = 10,250 \text{ g/mol}$ 、 $M_w = 19,700 \text{ g/mol}$ (THF中におけるGPC、ポ

リスチレン基準)であることが確認された。¹H NMRは、ノルボルネンのメチルエステルと ϵ -ブチルエステルの両方が存在することを示した。

【0236】

実施例14

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた25mlのガラス瓶に、まず3.06g(12.8mmole)のビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-エキソ、エキソ-2、3-ジカルボン酸ジエチルエステルの純粋物と2.5g(12.8mmole)のノルボルネンの ϵ -ブチルエステルを投入し、次に15mlの蒸留直後の塩化メチレンと10mlのメタノールを投入し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で脱気した。テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた10mlのガラス瓶に、0.0188g(0.052mmole)の(モノマー対触媒の比が500/1を得るための)アリルパラジウムクロライド二量体と2mlの塩化メチレンを投入した。別の10mlのガラス瓶には0.0357g(0.104mmole)のヘキサフルオロアンチモン酸銀と2mlの塩化メチレンを投入した。触媒溶液は、アリルパラジウムクロライド二量体溶液とヘキサフルオロアンチモン酸銀溶液とをドライボックス内で混合することによって調製された。直後に塩化銀塩の沈殿が見られ、該塩をろ過して透明な黄色い溶液を得た。該活性黄色触媒溶液をシリンジを用いて50℃でモノマー溶液に添加し、得られた反応混合物を室温で16時間攪拌した。明確な粘度増加は見られず、該溶液を0.5 μ のフィルターでろ過し、ロトバップを用いて濃縮した。得られた濃縮溶液をメタノールに溶解させ、メタノールと水の混合液中に沈殿させて白色の固形収量(23%)を得た。該分子量は、 $M_n=15,700\text{ g/mole}$ 、 $M_w=32,100\text{ g/mole}$ (THF中におけるGPC、ポリスチレン基準)であることが確認された。¹H NMRは、ノルボルネンのメチルエステルと ϵ -ブチルエステルの両方が存在することを示した。(10℃/分の昇温速度で加熱される)窒素下における熱重量分析(TGA)によって、該ポリマーは約155℃まで熱的に安定であり、さらに290℃までの重量損失がおおよそ20wt%である(これはイソブテンである ϵ -ブチル基が完全に消失して5-ノルボルネン-カルボン酸のホモポリマーが得られることを示している)ことを示し、そして該ポリマー

が約450°Cにおいて劣化することが明らかになった。

【0237】

実施例15

ビシクロ [2.2.1] ヘプトー5-エン-エキソ、エキソ-2、3-ジカルボン酸ジエチルエステルの合成：

ノルボルネンのエキソ、エキソジエチルエステルは、エキソ-5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸から合成された。エキソ異性体は、190°Cでのエンド-5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物の熱変換の後に、参考文献1に記載されるようなトルエンからの再結晶化を数回行って純粋なエキソ-5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物を得ることによって調製された。該エキソ無水物の一部を沸騰した水の中で加水分解し、得られた溶液を冷却して純粋な二酸をほぼ定量的な収量で得た。該二酸は以下に示すようにトリエチルオキソニウム塩を用いてジエチルエステルへと変換される。

【0238】

磁気攪拌棒を備えた250mlの三つ口丸底フラスコに16.0g (0.0824 mole) の純粋なエキソノルボルネンジカルボン酸と35g (0.1846 mole) のテトラフルオロ硼酸トリエチルオキソニウムを投入した。該フラスコに栓をした後、これに300mlのジクロロメタンをアルゴン雰囲気下でカニューレを通して添加した。ゴム栓をアルゴン雰囲気下でコンデンサーと取り替え、もう一方の口には漏斗を装着した。その漏斗に35mlのエチルジイソプロピルアミンを添加し、反応容器中にゆっくりと滴下させた。少量の発熱が確認され、得られた溶液を軽く還流させた。アミンの添加が終了した後に、得られた溶液を室温で15時間放置した。得られた反応混合物を50mlの塩化水素溶液で3回抽出することによって後処理し、その後50mlの重炭酸ナトリウムで3回抽出し、最後に水で二回洗浄した。得られた有機溶液を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、カーボンブラックで処理し、ろ過した後に回転式蒸発器で濃縮した。残留物を110°Cで蒸留して精製することによって、無色で粘性があり、果物の香りのする液体であるノルボルネンの純粋なエキソジエチルエステルが15g (75%) 得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : $\delta=1.22$ (3H; t, CH_3)、 $\delta=1.47$ (1H)、 $\delta=2.15$ (1H)、 $\delta=2.58$ (2H; s, CHCOO)、 $\delta=3.07$ (2H; s、ブリッジヘッド)、 $\delta=4.10$ (2H; m, CH_2)、 $\delta=6.19$ (2H; s、 $\text{C}=\text{C}$)、 $\text{FI-MS (DIP)} = \text{M}^+$ (238)

【0239】

実施例16

ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-エキソ-2-*t*-ブチルエステル、エキソ-3-カルボン酸の合成:

テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた50mlの1口丸底フラスコに、1.5g (9.15mmole) の純粋なエキソ-ナジク酸無水物、10mlの蒸留直後の塩化メチレン、20ml (0.209mmole) の*t*-ブタノールを添加した。この溶液に7.5g (0.061moles) のジメチルアミノピリジンを添加し、得られた溶液を75℃で8時間還流させた。無水物は初めは溶けなかったが、時間の経過とともに溶けて、茶色の溶液となった。該反応溶液を冷却し、ロトバップ中で濃縮して塩化メチレンを除去し、得られた濃縮溶液を酸性水 (塩化水素) 中にゆっくりと添加した。沈殿した固形物をろ過してから水で洗浄し、さらに MgSO_4 、続いてカーボンブラックで処理されたエーテルに溶解し、そして得られた溶液をセライト上でろ過した。該エーテルをロトバップ上で除去して白色の固形物 (収率8.5g、60%) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : $\delta=1.47$ (9H; s、*t*-ブチル)、 $\delta=1.60$ (1H)、 $\delta=2.15$ (1H)、 $\delta=2.58$ (2H; m, CHCOO)、 $\delta=3.07$ (2H; s、ブリッジヘッド)、 $\delta=6.19$ (2H; s、 $\text{C}=\text{C}$)、 $\delta=10.31$ (1H; ブロード、 COOH)

【0240】

実施例17

ジカルボン酸のビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-エキソ-2-*t*-ブチル、エキソ-3-メチルエステルの合成:

磁気攪拌棒を備えた100mlの三つ口丸底フラスコに、ノルボルネンジカルボン酸の純粋なエキソ*t*-ブチル半エステルを9.7g (0.0408mmole)

、テトラフルオロ硼酸トリメチルオキシニウムを6.05 g (0.0408 mol) 投入した。該フラスコに栓をした後、これに100 ml のジクロロメタンをアルゴン雰囲気下でカニューレを通して添加した。ゴム栓をアルゴン雰囲気下でコンデンサーと取り替え、もう一方の口には漏斗を装着した。その漏斗に7.3 ml のエチルジイソプロピルアミンを添加し、反応容器中にゆっくりと滴下させた。少量の発熱が確認され、得られた溶液を軽く還流させた。アミンの添加が終了した後に、得られた溶液を室温で15時間放置した。得られた反応混合物を50 ml の塩化水素溶液で3回抽出することによって後処理をし、その後50 ml の重炭酸ナトリウムで3回抽出し、最後に水で二回洗浄した。得られた有機溶液を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、カーボンブラックで処理し、ろ過した後に回転式蒸発器で濃縮した。無色の液体が得られ、その液体は結晶化し始めた。得られた固形物を冷やしたペンタンで洗浄し、得られたペンタン溶液をロトバップ中で濃縮して、無色で、冷却すると結晶化する液体を得た。収率は5.1 gであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : δ = 1.45 (9H; s, t-ブチル)、 δ = 1.47 (1H)、 δ = 2.15 (1H)、 δ = 2.54 (2H; m, CHCOO)、 δ = 3.07 (2H; s, ブリッジヘッド)、 δ = 3.65 (3H; s, CH_3)、 δ = 6.19 (2H; s, $\text{C}=\text{C}$)

【0241】

実施例18

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50 ml のガラス瓶に、5-ノルボルネン-カルボン酸（2.0 g、14.5 mmol、エキソ、エンド混合物）とジクロロエタン（20 ml）を投入した。この攪拌された混合物に、ジクロロエタン（5 ml）中の η^3 -アリルパラジウムクロライド二量体（6 mg、16 μmol ）をジクロロエタン（5 ml）中のヘキサフルオロアンチモン酸銀（50 mg、146 μmol ）に30分間かけて添加しそして（沈殿した塩化銀を除去するために）マイクロポアフィルターで濾別することによって調製された触媒溶液を、周囲温度で添加した。その後、得られた混合物を18時間反応させてゲル化させ、透明な黄色のゲルを得た。得られたゲルを過剰ヘキサンに添加する

と同時に、白い粉末状のポリマーが沈殿した。該ポリマーを過剰ヘキサンで洗浄し、乾燥させた。該ポリマーの収量は1.2 g (60%)であった。該ポリマーの分子量 (M_w) は22,000、多分散性は2.3であることが分かった。

【0242】

このポリマーの一部 (0.5 g) をKOHの0.1 N攪拌水溶液 (10 ml) に添加すると、ポリマーは直ちに溶解して粘り気のない無色の溶液が得られた。これにより、5-ノルボルネンカルボン酸の ϵ -ブチルエステルのホモポリマーは同条件下において溶解する傾向を示さないため、これらの材料の塩基現像性が証明される。

【0243】

実施例19

オルトエステルのピナー (Pinner) 合成は二段階合成である。

工程1. イミド性エステル塩酸の合成

攪拌器、噴油装置、および無水塩化カルシウムの入った管を備えた1 Lの二口丸底フラスコ中で反応を実施した。該フラスコ中に、100 g (0.84 mol) のノルボルネンカーボニトリル (NB-CN)、37 ml (0.91 mol) の無水メタノール、および200 mlの無水ジエチルエーテルを設置した。該フラスコを氷水浴に入れ、61 g (1.67 mol) の乾燥塩化水素を該混合物を攪拌しながら該混合物中で1.5時間発泡させた。該フラスコを0°Cに保った冷蔵庫内に一晩設置した。翌朝、混合物は固化して「ケーキ」になっていた。それを壊して小片としそしてさらに200 mlのジエチルエーテルを添加した。該フラスコを、時折攪拌しながら冷蔵庫にさらに10日間保存した。10日後、沈殿したイミド性エステル塩酸を吸引によってろ過し、~300 mlのジエチルエーテルで5回洗浄した。ろ液から20 gの未反応NB-CNが回収された。

【0244】

イミド性エステル塩酸の収率は76% (120 g、0.64 mol) であった。得られた生成物の構造は ^1H NMR分光法によって確認された。

工程2. オルトエステルの合成

0.5 Lのフラスコに、56.7 g (0.30 mol) のイミド性エステル塩酸

、37ml (0.91mol) の無水メタノール、および250ml の無水石油エーテルを設置した。得られた反応混合物を5日間、時折攪拌しながら室温で保存した。沈殿した塩化アンモニウムを濾別し、石油エーテルで3回洗浄した。ろ液と洗浄水を一緒にし、石油エーテルを留去し、得られた生成物を真空下で分別蒸留した。68~69°C/3mmHg の沸点を有する留分が回収された。収率は50% (30g、0.15mol) であった。¹H NMR分光法によれば、得られた生成物は97+%の5-ノルボルネン-2-トリメトキシメタン (オルトエステル) であった。

【0245】

実施例20

16ml の1,2-ジクロロエタン中の2.16g (10.9mmol) のC₇H₉gC (OCH₃)₃ (ノルボルネントリメチルオルトエステル) 溶液に、ジクロロエタン中で1mol のアリルパラジウムクロライド二量体と2mol のヘキサフルオロアンチモン酸銀とを混合しそして得られた塩化銀の沈殿物を濾別することによって得られた反応生成物の溶液を添加した。添加した触媒の量は2ml のジクロロエタンに溶解した0.08mmol のパラジウムに相当した。攪拌された反応混合物を70°Cの油浴に入れて20時間反応させた。

【0246】

反応終了時に2ml のメタノールを添加し、溶媒を回転式蒸発器を用いて除去し、ポリマーを真空下において恒量まで乾燥させた。

【0247】

収量は1.28g (60%) であった。

【0248】

実施例21

テフロン (登録商標) 被覆された攪拌棒を備えた50ml のガラス瓶に、ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート (18.44g、0.1109mol)、ノルボルネンのt-ブチルエステル (21.55g、0.1109mol) および75ml のトルエンを投入した。ニッケル触媒 [ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol)Ni(C₆F₅)₂] の溶液

を0.5367 g (1.109 mmol) の (Tol) Ni (C₆F₅)₂ を15 ml のトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において6時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は24.9 g (63%) であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。M_n=21,000 およびM_w=52,000 であった。コポリマーのNMR分析によって、*t*-ブチルエステル基は51 mol % 存在することが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は存在しないことが示された。

【0249】

実施例22

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50 ml のガラス瓶に、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート (4.03 g、0.0205 mol)、ノルボルネンの*t*-ブチルエステル (3.98 g、0.0205 mol) および50 ml のトルエンを投入した。ニッケル触媒 [ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol) Ni (C₆F₅)₂] の溶液を0.0991 g (0.2049 mmol) の (Tol) Ni (C₆F₅)₂ を15 ml のトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において6時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は4.16 g (52%) であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。M_n=22,000 およびM_w=58,000 であった。コポリマーのNMR分析によって、*t*-ブチルエステル基は50 mol % 存在することが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は存在しないことが示された。

【0250】

実施例23

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルブチルカーボネート（17.15g、0.0764mol）、ノルボルネンのt-ブチルエステル（14.85g、0.0764mol）および72mlのトルエンを投入した。ニッケル触媒[ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol)Ni(C₆F₅)₂]の溶液を0.3699g（0.7644mmol）の(Tol)Ni(C₆F₅)₂を15mlのトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において6時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノールに沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は17.53g（54%）であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。M_n=22,000およびM_w=58,000であった。コポリマーのNMR分析によって、t-ブチルエステル基は54mol%存在することが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は存在しないことが示された。

【0251】

実施例24

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、まずノルボルネンのt-ブチルエステル（29.92g、0.154mol）を投入し、次に乾燥無水マレイン酸（15.10g、0.154mol）と90mlのクロロベンゼンを投入した。この混合物を3回脱気し、すべての酸素を除去した。次に、得られた反応混合物を80℃まで加熱した。10mlのクロロベンゼン中の0.9948g（0.04mol）のベンゾイルパーオキシド遊離ラジカル開始剤からなる脱気されたベンゾイルパーオキシド溶液を乾燥シリンジを用いて該反応混合物に添加した。反応は攪拌下で19時間実施された。反応後、得られたポリマー溶液を直接ヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させた。白色の沈殿物が得られた。次に、沈殿したポリマーから、存在していた可能性のある未反応の無水マレイン酸をすべて取り除いた。得られたポリマーを室温で真空オープン中で一晩乾燥させた。得られた乾燥ポリマーの重量は20.62gであり、収率は45.

8%であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。 $M_n = 4,200$ および $M_w = 8,800$ であった。コポリマーのNMR分析によって、*t*-ブチル基が存在することが示された。コポリマーのIR分析によって、*t*-ブチル基と無水マレイン酸基の両方が存在することが示された。

【0252】

実施例25

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、まずビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート（13.3g、0.0799mol）、ノルボルネンの*t*-ブチルエステル（15.70g、0.0808mol）を投入し、次に乾燥無水マレイン酸（15.85g、0.162mol）と90mlのクロロベンゼンを投入した。この混合物を3回脱気し、すべての酸素を除去した。次に、得られた反応混合物を80℃まで加熱した。10mlのクロロベンゼン中の1.0438g（0.041mol）のベンゾイルパーオキシド遊離ラジカル開始剤からなる脱気されたベンゾイルパーオキシド溶液を乾燥シリンジを用いて該反応混合物に添加した。反応は攪拌下で19時間実施された。反応後、得られたポリマー溶液を直接ヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させた。白色の沈殿物が得られた。次に、沈殿したポリマーから、存在していた可能性のある未反応の無水マレイン酸をすべて取り除いた。得られたポリマーを室温で真空オーブン中で一晩乾燥させた。得られた乾燥ポリマーの重量は21.89gであり、収率は48.7%であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。 $M_n = 3,000$ および $M_w = 6,600$ であった。コポリマーのNMR分析によって、アセテート基と*t*-ブチル基が存在することが示された。コポリマーのIR分析によって、アセテート基、*t*-ブチル基および無水マレイン酸基が存在することが示された。

【0253】

実施例26

t-BuNBエステル/NB-COOHの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下の50mlのガラス瓶に、ノルボルネンカルボン酸の*t*-ブチルエステル（2g、10mmol）とノルボルネンカルボン

酸 (1.38 g、10 mmol) を投入した。この攪拌された混合物に周囲温度で開始剤 (t-ブチルパーオキシド) (2.9 g) を添加し、得られた混合物を 130°C まで加熱し、16 時間攪拌を続けた。得られたポリマー (THF とトルエンの両方に可溶性) をヘキサン中に沈殿させ、ろ過し、乾燥後の重量が 2.91 g (転化率 86%) となる生成物を得た。得られた固体ポリマーの Mw は 20,000 であり、Mn は 3,000 であった。コポリマーの IR、NMR および TGA 分析によって、それらのコポリマーの組成が二種類のモノマーのランダム付加共重合体であることが証明された。

【0254】

実施例 27

t-BuNB エステル / NB-MeNB エステルの 50 : 50 コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下の 50 ml のガラス瓶に、ノルボルネンカルボン酸の t-ブチルエステル (2 g、10 mmol) とノルボルネンカルボン酸のメチルエステル (1.5 g、10 mmol) を投入した。この攪拌された混合物に周囲温度で開始剤 (t-ブチルパーオキシド) (2.9 g) を添加し、得られた混合物を 130°C まで加熱し、16 時間攪拌を続けた。得られたポリマー (トルエンに可溶性) をメタノール中に沈殿させ、ろ過し、乾燥後の重量が 0.82 g (転化率 23%) となる生成物を得た。得られた固形ポリマーの Mw は 35,000 であり、Mn は 6,000 であった。コポリマーの IR、NMR および TGA 分析によって、それらコポリマーの組成が二種類のモノマーのランダム付加共重合体であることが証明された。

【0255】

実施例 28

t-BuNB エステル / EtTD エステルの 50 : 50 コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下の 100 ml のガラス瓶に、トルエン (40 ml)、ノルボルネンカルボン酸の t-ブチルエステル (1.94 g、10 mmol) およびテトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル (2.32 g、10 mmol) を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で 5 ml のトルエン中のビス (トリシクロヘキシルホスフィン) -ベンジリデンルテニウムジクロ

リド (34 mg、0.042 mmol) 溶液を添加した。1時間後、エチルビニルエーテル (0.015 ml、0.156 mmol) を添加し、1時間攪拌した。得られたポリマー溶液を過剰 MeOH に添加して沈殿させ、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。3.46 g (収率 81%) のコポリマー ($M_w = 221,000$ 、 $M_n = 133,000$) が回収された。

【0256】

得られたコポリマーをトルエンに再度溶解し、シリカゲルカラムに通して、識別可能な色 (Ru) を除去した。得られたポリマーを再度過剰 MeOH 中に沈殿させ、純粋な白色のコポリマーを得た。

【0257】

実施例 29

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下の100mlのガラス瓶に、トルエン (80 ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル (3.9 g、20 mmol) およびテトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル (4.64 g、20 mmol) を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド (68 mg、0.083 mmol) 溶液を添加した。2時間後、エチルビニルエーテル (0.030 ml、0.31 mmol) を添加し、2時間攪拌した。

【0258】

得られた橙-琥珀溶液をシリカゲルカラムに通して、透明で無色の溶液を得た。得られた溶液を過剰 MeOH を添加して沈殿させ、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。6.54 g (収率 77%) のコポリマー ($M_w = 244,000$ 、 $M_n = 182,000$) が回収された。ガラス転移温度はDSCを用いて測定され、220°Cと決定された。

【0259】

実施例 30

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

機械式攪拌棒を備え且つ窒素を含有する300mlのステンレス鋼製の反応器

に、トルエン（90ml）、ノルボルネンカルボン酸の t -ブチルエステル（3.9g、20mmol）およびテトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル（4.64g、20mmol）を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド（68mg、0.083mmol）溶液を添加した。2時間後、エチルビニルエーテル（0.030ml、0.31mmol）を添加し、16時間攪拌した。水素（350psig）を反応器に添加し、温度を175℃に7時間維持した。反応後、得られた溶液をシリカゲルカラムに通し、水素化されたコポリマーを単離した。NMR法によって、該コポリマーが95%水素化されていることが分かった（ $M_w=237,000$ 、 $M_n=163,000$ ）。

【0260】

実施例31

t -BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

機械式攪拌棒を備え且つ窒素を含有する300mlのステンレス鋼製の反応器に、トルエン（90ml）、ノルボルネンカルボン酸の t -ブチルエステル（2.9g、15mmol）およびテトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル（3.5g、15mmol）を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド（50mg、0.060mmol）溶液を添加した。2時間後、水素（800psig）を反応器に添加し、温度を175℃に7時間維持した。反応後、得られた溶液をシリカゲルカラムに通し、水素化されたコポリマーを単離した。NMR法によって、該コポリマーが96%水素化されていることが分かった（ $M_w=278,000$ 、 $M_n=172,000$ ）。

【0261】

実施例32

t -BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する100mlのガラス瓶に、トルエン（40ml）、ノルボルネンカルボン酸の t -ブチルエステル（1.94g、10mmol）、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル（2.32g、1

0mmol) および1-ヘキセン (0.050ml、0.4mmol) を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド (34mg、0.042mmol) 溶液を添加した。2時間後、得られたポリマー溶液を過剰MeOHに添加し、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。3.1g (収率73%) のポリマー ($M_w=35,000$ 、 $M_n=22,000$) が回収された。

【0262】

実施例33

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する100mlのガラス瓶に、トルエン (40ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル (1.94g、10mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル (2.32g、10mmol) および1-ヘキセン (0.275ml、2.2mmol) を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド (34mg、0.042mmol) 溶液を添加した。2時間後、得られたポリマー溶液を過剰MeOHに添加し、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。3.45g (収率81%) のポリマー ($M_w=8,000$ 、 $M_n=6,000$) が回収された。

【0263】

実施例34

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する100mlのガラス瓶に、トルエン (40ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル (1.94g、10mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル (2.32g、10mmol) および1-ヘキセン (0.62ml、5.0mmol) を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド (34mg、0.042mmol) 溶液を添加した。2時間後、得られたポリマー溶液を過剰MeOHに添加し、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。2.75g (収率65%) のポリマーが

回収された。

【0264】

実施例35

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する100mlのガラス瓶に、トルエン(80ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(3.9g、20mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル(4.64g、20mmol)および1-ヘキセン(0.088ml、0.7mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(68mg、0.083mmol)溶液を添加した。2時間後、エチルビニルエーテル(0.030ml、0.31mmol)を添加し、2時間攪拌した。

【0265】

得られた橙一琥珀ポリマー溶液をシリカゲルカラムに通して、暗色(Ru)を除去した。得られた溶液を過剰MeOHに添加して沈殿させ、ろ過収集し、真空下80℃で一晩乾燥させた。2.6g(収率30%)のポリマー(Mw=4,000、Mn=3,000)が回収された。

【0266】

実施例36

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

機械式攪拌棒を備え且つ窒素を含有する300mlのステンレス鋼製の反応器に、トルエン(80ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(3.9g、20mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル(4.64g、20mmol)および1-ヘキセン(0.088ml、0.7mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(68mg、0.042mmol)溶液を添加した。2時間後、水素(750psig)を反応器に添加し、温度を175℃に20時間維持した。

【0267】

得られた溶液を過剰MeOHに添加して沈殿させ、ろ過収集し、真空下80°Cで一晩乾燥させた。約5g(収率59%)のポリマー($M_w=30,000$ 、 $M_n=20,000$)が回収された。NMR法によって、該コポリマーは99%以上水素化されていることが分かった。

【0268】

実施例37

t-BuNBエステル/EtTDエステルの65:35コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する250mlの丸底フラスコに、トルエン(160ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(10.1g、52mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル(6.5g、28mmol)および1-ヘキセン(0.176ml、1.4mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(131mg、0.160mmol)溶液を添加した。16時間後、エチルビニルエーテル(0.060ml、0.62mmol)を添加し、1.5時間攪拌した。得られたポリマー溶液をシリカゲルカラムに通してRuを除去した。得られた溶液を過剰メタノールに添加し、ろ過収集し、真空下で乾燥させた。9.69g(収率58%)のポリマー($M_w=42,000$ 、 $M_n=31,000$)が回収された。DSC法を用いてガラス転移温度(110°C)を測定した。

【0269】

実施例38

窒素を含有する100mlのガラス瓶に、実施例37のポリマー5.0gをTHF(80ml)中に溶解した。得られた溶液を300mlのステンレス鋼製の反応器に移した。(アルドリッチから購入した)アルミナ触媒上の5wt%のパラジウムを2.25g、反応器に投入した。次に、該反応器を175°Cまで加熱し、800psigの水素で加圧した。該温度と圧力を9.5時間維持した。得られたポリマー溶液を遠心分離して無色の液体を分離し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。NMR法によって、得られたコポリマーは99%以上水素化されていることが示された。

【0270】

実施例39

t-BuNBエステル/EtTDエステルの50:50コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素を含有する100mlのガラス瓶に、トルエン(80ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(3.9g、20mmol)、テトラシクロドデセンカルボン酸のエチルエステル(4.64g、20mmol)および1-ヘキセン(0.088ml、0.7mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で5mlのトルエン中のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド(68mg、0.084mmol)溶液を添加した。2時間後、エチルビニルエーテル(30μl)を添加して反応をショートストップさせ、得られた混合物を1.5時間攪拌した。得られたポリマー溶液をシリカゲルカラムに通してRu残渣を除去し、メタノール中に沈殿させてクリーンで白色の固形物であるポリマーを回収した。得られたポリマーのMwは46,600(Mnは33,700)であり、IR、NMRおよびTGA法によって完全に特徴付けられた。

【0271】

実施例40

内部容積が300mlのステンレス鋼オートクレーブにエチル2-メチル-4-ペンタノエート(99g、0.7mole)と新たに熱分解されたシクロペンタジエン(46.4g、0.7mole)を投入した。この攪拌された混合物を200℃まで加熱し、一晩放置した。次に該反応器を冷却し、その内容物を除去した。得られた官能化されたノルボルネン(NB-CH₂CH(CH₃)C(O)OCH₂H₅)を真空蒸留によって精製すると、沸点が0.02mmHgにおいて約46~47℃であることがわかった。該材料をGC法によって分析すると、純度が98.4から99.3%(異なる留分)であることがわかった。高純度生成物の単離収量は33gであった。

【0272】

実施例41

t-BuNBエステル(NB-CH₂CH(CH₃)C(O)OC₂H₅)の40

: 60コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下にある100mlのガラス瓶に、トルエン(50ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(2.7g、14mmol)および実施例40のエステル(NB-CH₂CH(CH₃)C(O)OC₂H₅)(4.4g、21mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度でトルエン(1ml)中の(トルエン)Ni(C₆F₅)₂溶液を添加し、得られた溶液を50℃まで加熱し、3時間攪拌を続けた。ポリマーをメタノールに沈殿させた後、ろ過した。得られた固形物をTHFに再度溶解させ、ろ過し、メタノールに再度沈殿させ、ろ過した。得られた白色の固体ポリマーを乾燥させると、その重量が2.66g(M_w=70,000、M_n=39,800)であることがわかり、得られた上澄み液を乾燥するまで蒸発させると新たに白色ポリマーが得られ、乾燥させるとその重量が1.52g(M_w=60,650、M_n=31,000)であることがわかった。コポリマーの合計収率は、モノマーの転化率が59%であることを示した。コポリマーのIR、NMRおよびTGA分析によって、それらコポリマーの組成が二種類のモノマーのランダム付加共重合体であることが証明された。

【0273】

実施例42

t-BuNBエステル(NB-CH₂CH(CH₃)C(O)OC₂H₅)の40
: 60コポリマー

電磁攪拌棒を備え且つ窒素雰囲気下にある250mlのガラス瓶に、ジクロロエタン(200ml)、ノルボルネンカルボン酸のt-ブチルエステル(7.76g、40mmol)および実施例40のエステル(NB-CH₂CH(CH₃)C(O)OC₂H₅)(12.5g、60mmol)および2,6-ジ-t-ブチルピリジン(28.8g、0.26mmol)を投入した。この攪拌された溶液に周囲温度で、アリルパラジウムクロライド二量体(0.183g、0.5mmol)とヘキサフルオロアンチモン酸銀(等量)とをジクロロエタン(3ml)中で混合した後にろ過して塩化銀沈殿物を除去することによって得られた触媒の溶液を添加した。得られた溶液を50℃まで加熱し、16時間攪拌を続けた。得られた

ポリマー溶液を一酸化炭素（4 p s i の圧力）で48時間処理してパラジウム残渣を沈殿させ、0.45 μ のフィルターでろ過し、体積を減らし、過剰メタノールで沈殿させて重量7.9 g、 $M_w=11,600$ 、 $M_n=7,000$ のコポリマー（転化率39%）を得た。得られたコポリマーは、IR、NMRおよびTGA法を用いて完全に特徴付けられた。

【0274】

実施例43

COとノルボルネン-5-*t*-ブチルエステルの共重合

ビピリジン（0.025 g、0.16 mmol）の脱酸素化メタノール溶液を、脱酸素化メタノールに溶解したパラジウム（II）アセテート（0.012 g、0.053 mmol）に添加した。この溶液に、脱酸素化メタノールに溶解したp-トルエンスルホン酸（0.045 g、0.27 mmol）を添加した。得られた茶色の溶液にベンゾキノン（1.72 g、1.59 mmol）のメタノール（脱酸素化）溶液を添加した。これを50℃に予熱したステンレス鋼製反応器に投入した。この反応器に、100 mlの（アルゴンで脱酸素化された）MeOH中のノルボルネン-5-*t*-ブチルエステル（5.14 g、0.027 mol）を投入した。該反応器を一酸化炭素で600 p s i gまで加圧し、65℃まで温めた。4.5時間後、一酸化炭素を抜き、該反応器を冷却した。該反応器からのピンク色の溶液をろ過してパラジウム残渣を除去し、蒸発させた。得られた混合物を最少量のTHFに溶かし、水対メタノールの25：75混合液中にゆっくりと注いで、ポリマーを沈殿させた。この処理を二回繰り返した。得られた白色のポリマーをろ過し、真空下において室温で乾燥させた。収量は2.9 gであった。

【0275】

実施例44

ベンゾキノン（0.43 g、0.40 mmol）、ビピリジン（0.0062 g、0.0040 mmol）、およびPd（MeCN）₂（p-トルエンスルフォネート）₂（0.0070 g、0.0013 mmol）の脱酸素化された乾燥THF／メタノール（35 ml／15 ml）溶液を、50℃まで温めた500 mlの乾燥したステンレス鋼製反応器に投入した。この反応器に、100 mlの（脱酸素

化および乾燥された) THF中のノルボルネン-5-tert-ブチルエステル (5.14 g、0.027 mol) を投入した。該反応器を一酸化炭素で600 psi gまで加圧し、65℃まで温めた。12.5時間後、該反応器を90℃まで1.5時間加熱した。その後、一酸化炭素を抜き、該反応器を冷却した。該反応器からの紫色の溶液をろ過してパラジウム残渣を除去し、蒸発させた。得られた混合物を最少量のTHFに溶かし、水対メタノールの25:75混合液中にゆっくりと注いで、ポリマーを沈殿させた。この処理を二回繰り返した。得られた白色のポリマーをろ過し、真空下において室温で乾燥させた。収量は2.9 gであった。

【0276】

実施例45から51

環式オレフィン系ホモポリマーおよびコポリマーのための193 nmにおける光学密度測定

光学密度はフィルムの厚み全体にわたるエネルギーの均一性を決定するので、効果的なフォトレジストの重要な特性である。代表的な、平板印刷法的に有用であるポリマー主鎖は、光酸発生剤を添加する前に0.2吸光度ユニット/ミクロンよりも小さい光学密度を有する。(ティー. ニーナン [T. Neenan]、イー. チャンドロス [E. Chandross]、ジェイ. コメタニ [J. Kometani] およびオー. ナラマス [O. Nalamasu]、
「スチリルメチルスルホンアミド: フォトレジスト樹脂のバーサタイル塩基可溶性成分」、マイクロエレクトロニクス技術 [Microelectronics Technology] のページ199、高度結像およびパッケージングのためのポリマー、ACSシンポジウムシリーズ第614、編集者: イー. レイクマニス [E. Reichmanis]、シー. オベル [C. Ober]、エス. マクドナルド [S. MacDonald]、ティー. イワヤナギ [T. Iwayanagi] およびティー. ニシクボ [T. Nishikubo]、1995年4月)。代表的な248 nmDUVフォトレジストの主成分であるポリヒドロキシスチレンは193 nmにおいて2.8吸光度ユニット/ミクロンの光学密度を有するため、この波長ではレジストの主鎖として使用できない。

サンプル溶液の調整

上記実施例において説明された様々なポリマー (0.016 ± 0.001 g のポリマー) のサンプルを計量し、4 ml のクロロホルムに溶かした。ポリマーの溶液をピペットで取り除き、薄いフィルムをきれいな均一な石英スライドの上に設けた。該フィルムを一晩乾燥させた。得られた該石英スライド上の円形フィルムを、70℃のオーブンで10分間、窒素パージ下においてさらに乾燥させた。

【0277】

該フィルムの紫外線スペクトルを、パーキン-エルマーラムダ9 UV/VIS /IR 分光光度計を用いて、120 nm/分の走査速度で得た。スペクトルの範囲を300 nm から180 nm に設定した。該フィルムの193 nm における吸光度を測定し、フィルムの厚みに対して標準化することによって、フィルムの193 nm における光学密度を測定した。結果を以下の表に示す。

【0278】

【表1】

実施例	ポリマー	193 nm (Å) での 吸光度	フィルム厚み (μm)	193 nm (Å/μm) で の標準化された吸光度
45	ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチ ルアセテート/ノルボルネンのt-ブチルエステ ルの50/50コポリマー (実施例21のポリマ ー)	1.0173	25.39	0.0400
46	ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチ ルエチルカーボネート/ノルボルネンのt-ブチ ルエステルの50/50コポリマー (実施例22の ポリマー)	0.1799	30.47	0.0059
47	ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチ ルブチルカーボネート/ノルボルネンのt-ブチ ルエステルの50/50コポリマー (実施例23の ポリマー)	0.2808	33.01	0.0085
48	無水マレイン酸/ノルボルネンのt-ブチルエス テルのコポリマー (実施例24のポリマー)	1.1413	38.09	0.0299
49	ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチ ルアセテート/無水マレイン酸/ノルボルネンの t-ブチルエステルのターポリマー (実施例25の ポリマー)	0.8433	17.78	0.04743
50	ノルボルネンのt-ブチルエステル/テトラシク ロドセンのエチルエステルの50/50コポリ マー (実施例29のポリマー)	0.4693	33.01	0.0142
51	ノルボルネンのt-ブチルエステル/テトラシク ロドセンのエチルエステルの50/50コポリ マー (実施例30のポリマー)	0.4146	35.55	0.0117

【0279】

レジスト溶液の調整、露光および現像：

上記実施例で得られたポリマーを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に15w/v%の固形分で溶かし、これに上記実施例で説明されたオニウム塩を該ポリマーに対して5または10w/w%の固形分で添加した。

【0280】

得られた溶液を0.2 μ のテフロン (登録商標) フィルターでろ過した。それから溶液の各々をヘキサメチルジシラザン (HMDS) で下塗りされたシリコンウェーハ上にスピコートしてレジスト層を形成した。該被膜を95°Cで1分間ベークした。次に、該フィルムをカールサス [Karl Suss] MJB3UV 250装置から照射される波長が230から250nmの間の紫外線放射線に石英マスクを介して露光した。露光されたフィルムを125°Cから150°Cで1分間加熱した。露光され且つ加熱されたフィルムを水性塩基中で現像し、非露光部においてフィルムの厚みが損なわれずに高解像度のポジ階調の像を得た。

【0281】

該システムは非極性溶媒中で現像することにより容易にネガ階調にされる。これらの材料は、ピレン、ペリレン、またはチオキサントンの如き増感剤を少量添加することによってより長波長 (365nm) に対して感応させたり、あるいは (前述のように) これらの材料が193nmにおいて非常に低い光学密度を有することが確認されているので、より短波長 (193nm) に対しても感応させたりすることができる。

【0282】

実施例52

ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンの α -ブチルエステルのコポリマー (実施例21のポリマー) (数平均分子量: 21,000) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に10w/v%の固形分で溶解した。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートを該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン (登録商標) フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500

rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピコートした。これにより、厚さ0.7 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレート上で1分間ベークした後に、50mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線(240nm)を石英マスクを介して露光した。125℃で1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0283】

実施例53

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート/ノルボルネンのt-ブチルエステルのNiArf触媒を用いた共重合

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート(8.57g、0.0382mol)、ノルボルネンのt-ブチルエステル(7.42g、0.0392mol)および38mlのトルエンを投入した。ニッケル触媒[ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol)Ni(C₆F₅)₂]の溶液を0.1854g(0.382mmol)の(Tol)Ni(C₆F₅)₂を5mlのトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において5時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は7.62g(48%)であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。M_n=28,000およびM_w=56,000であった。コポリマーのNMR分析によって、コポリマーの組成は仕込比に非常に近いことが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は全く存在しないことが示された。

【0284】

実施例54

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンのt-ブチルエステルのコポリマー(実施例21のポリマー)(数平均分子量:21,000)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PG

MEA) に10w/v%の固形分で溶解した。ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(サルトマー[Sartomer] 1012)を該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン(登録商標)フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ0.7 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間焼成した後に、50mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線(240nm)を石英マスクを介して露光した。125℃で1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0285】

実施例55

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンの α -ブチルエステルのコポリマー(実施例21のポリマー)(数平均分子量:21,000)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に10w/v%の固形分で溶解した。ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(サルトマー[Sartomer] 1012)を該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン(登録商標)フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ0.7 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、100mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線(240nm)を石英マスクを介して露光した。125℃で1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0286】

実施例56

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート/ノルボルネンの α -ブチルエステル(モル比:70/30)のNiArf触媒を用

いた共重合

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート（14.8 g、0.0663mol）、ノルボルネンのt-ブチルエステル（5.52 g、0.0284mol）および113mlのトルエンを投入した。ニッケル触媒[ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、 $(\text{ToI})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$]の溶液を0.2296 g（0.474mmol）の $(\text{ToI})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ を5mlのトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において5時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は10.15 g（50%）であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。 $M_n=35,000$ および $M_w=98,000$ であった。コポリマーのNMR分析によって、コポリマーの組成は仕込比に非常に近いことが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は全く存在しないことが示された。

【0287】

実施例57

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンのt-ブチルエステルのコポリマー（実施例21のポリマー）（数平均分子量：21,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に10w/v%の固形分で溶解した。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートを該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ0.7μmの層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、10mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）を石英マスクを介して露光した。125℃で1分間ポストベークした後、水性塩

基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0288】

実施例58

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート／ノルボルネンの α -ブチルエステルのコポリマー（実施例21のポリマー）（数平均分子量：21,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に10w/v%の固形分で溶解した。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートを該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ0.7 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、30mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）を石英マスクを介して露光した。125℃で1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0289】

実施例59

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキザレート／1-（1-エトキシ）エチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート（モル比：50/50）のNiArf触媒を用いた共重合

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキザレート（0.5166g、2.304mmol）、1-（1-エトキシ）エチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート（0.4885g、2.304mmol）および2.25mlのシクロヘキサンを投入した。ニッケル触媒 [ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol)Ni(C₆F₅)₂] の溶液を0.0112g（0.023mmol）の(Tol)Ni(C₆F₅)₂を0.65mlのエチルアセテートに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下に

において5時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は0.0315 g (3%)であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。 $M_n = 52,000$ および $M_w = 100,000$ であった。

【0290】

実施例60

遊離ラジカル重合を介して得られた無水マレイン酸／ノルボルネンの t -ブチルエステルのコポリマー（実施例24のポリマー）（数平均分子量：4,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15 w/v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5 w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500 rpmで30秒間、その後2,000 rpmで25秒間スピコートした。これにより、厚さ0.6 μ の層が得られた。該被膜を95°Cのホットプレートで1分間ベークした後に、30 mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線（240 nm）を石英マスクを介して露光した。125°Cで1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0291】

実施例61

遊離ラジカル重合を介して得られた無水マレイン酸／ノルボルネンの t -ブチルエステルのコポリマー（実施例24のポリマー）（数平均分子量：4,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15 w/v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5 w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチル

ジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピコートした。これにより、厚さ0.6 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、30mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線(240nm)を石英マスクを介して露光した。95℃で1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0292】

実施例62

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート/ノルボルネンのトリメチルシリルエステル(モル比:50/50)のNiArf触媒を用いた共重合

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート(1.5484g、6.904mmol)、ノルボルネンのトリメチルシリルエステル(1.4523g、6.905mol)および6.75mlのシクロヘキサンを投入した。ニッケル触媒[ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、(Tol)Ni(C₆F₅)₂]の溶液を0.0335g(0.0691mmol)の(Tol)Ni(C₆F₅)₂を1.95mlのエチルアセテートに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において5時間実施された。得られたポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は0.2675g(9%)であった。トリメチルシリル基の脱保護化によって生ずる酸官能基の存在が示された。

【0293】

実施例63

遊離ラジカル重合を介して得られた無水マレイン酸/ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルアセテート/ノルボルネンのt-ブチルエステルのターポリマー(実施例25のポリマー)(数平均分子量:3,000)をプロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に10w/v%の固形分で溶解した。ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート (サルトマー1012) を該ポリマーに対して10w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン (登録商標) フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ0.5 μ の層が得られた。該被膜を95°Cのホットプレートで1分間ベークした後に、50mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線 (240nm) を石英マスクを介して露光した。125°Cで1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0294】

実施例64

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの ϵ -ブチルエステルのコポリマー (実施例22のポリマー) (数平均分子量: 22,000) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に15w/v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液) を該ポリマーに対して5w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン (登録商標) フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ1.1 μ の層が得られた。該被膜を95°Cのホットプレートで1分間ベークした後に、30mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線 (240nm) を石英マスクを介して露光した。95°Cで1分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0295】

実施例65

ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート/ノルボルネンの ϵ -ブチルエステルの共重合

テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた50mlのガラス瓶に、2.42g（12.5mmole）のノルボルネンの α -ブチルエステル、8.57g（38.2mmole）のビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート、50mlの蒸留直後のジクロロエタンを投入し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で脱気した。テフロン（登録商標）被覆された攪拌棒を備えた10mlのガラス瓶に、モノマー対触媒の比が500/1で0.0365g（0.1mmole）のアリルパラジウムクロライド二量体と、2mlのジクロロエタンを投入した。別の10mlのガラス瓶には0.0344g（0.1mmole）のヘキサフルオロアンチモン酸銀と2mlのジクロロエタンを投入した。触媒溶液は、アリルパラジウムクロライド二量体溶液とヘキサフルオロアンチモン酸銀溶液とをドライボックス内で混合することによって調製された。直後に塩化銀塩の沈殿が見られ、該塩をろ過して活性触媒溶液を得た。次に、該活性触媒溶液をシリンジを用いてモノマー溶液に添加し、得られた反応混合物を60℃で20時間攪拌した。得られたポリマー溶液を冷却し、ロトバップ中で濃縮し、メタノール中に沈殿させた。

【0296】

実施例66

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルカーボネート/ノルボルネンの α -ブチルエステルのコポリマー（実施例22のポリマー）（数平均分子量：22,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15w/v%の固形分で溶解した。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5w/w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ1.1 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間バークした後に、15mJ/cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）を石英マスクを介して露光した。95℃で1分間ポストバークした後、水性塩基

中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0297】

実施例67

ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルブチルカーボネート／ノルボルネンの ϵ -ブチルエステルのコポリマー（実施例23のポリマー）（数平均分子量：22,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15w／v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5w／w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ1.0 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、30mJ／cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）を石英マスクを介して露光した。125℃で0.5分間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0298】

実施例68

ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチルブチルカーボネート／ノルボルネンの ϵ -ブチルエステルのコポリマー（実施例23のポリマー）（数平均分子量：22,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15w／v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5w／w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2 μ のテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピンコートした。これにより、厚さ1.0 μ の層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間ベークした後に、30mJ／cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）

を石英マスクを介して露光した。150℃で0.5分間ポストバークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0299】

実施例69

開環複分解重合を介して得られたテトラシクロデセンのエチルエステル／ノルボルネンのt-ブチルエステルの35／65モル%水素化コポリマー（実施例37のポリマー）（数平均分子量：23,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15w／v%の固形分で溶解した。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5w／w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間スピコートした。これにより、厚さ1.1μmの層が得られた。該被膜を95℃のホットプレートで1分間バークした後に、30mJ／cm²の放射線量で紫外線放射線（240nm）を石英マスクを介して露光した。125℃で1.0分間ポストバークした後、水性塩基中で30秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0300】

実施例70

開環複分解重合を介して得られたテトラシクロデセンのエチルエステル／ノルボルネンのt-ブチルエステルの50／50モル%非水素化コポリマー（実施例39のポリマー）（数平均分子量：34,000）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に15w／v%の固形分で溶かした。トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（サルトマーCD1010、プロピレンカーボネート中の50%溶液）を該ポリマーに対して5w／w%の添加量で添加した。得られたレジストフィルムを0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターでろ過し、ろ液をヘキサメチルジシラザンで下塗りされたシリコンウェーハ上に500rpmで30秒間、その後2,000rpmで25秒間

スピンコートした。これにより、厚さ 1.25μ の層が得られた。該被膜を 95°C のホットプレートで1分間ベークした後に、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の放射線量で紫外線放射線(240nm)を石英マスクを介して露光した。 150°C で30秒間ポストベークした後、水性塩基中で60秒間現像することによって高解像度のポジ型画像が得られた。

【0301】

実施例71

テフロン(登録商標)被覆された攪拌棒を備えた 50mL のガラス瓶に、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチルエチルオキサレート(8.57g 、 0.0382mol)、ノルボルネンの t -ブチルエステル(7.42g 、 0.0392mol)および 38mL のトルエンを投入した。ニッケル触媒[ビスパーフルオロフェニルニッケルのトルエン錯体、 $(\text{ToI})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$]の溶液を 0.1854g (0.0382mmol)の $(\text{ToI})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ を 5mL のトルエンに溶解することによってドライボックス内で調製した。該活性触媒溶液をシリンジを用いて周囲温度でモノマー溶液に添加した。該反応は室温で攪拌下において5時間実施された。得られた溶液をトルエンで希釈し、ポリマーを過剰メタノール中に沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、アセトンで洗浄後、真空下で一晩乾燥させた。ポリマーの単離収量は 7.62g (48%)であった。ポリマーの分子量はGPCを用いて特徴付けられた。 $M_n=28,000$ および $M_w=56,000$ であった。コポリマーのNMR分析によって、コポリマーの組成は仕込比に非常に近いことが示された。コポリマーのIR分析によって、酸基は全く存在しないことが示された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 98/18353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/039		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 97 33198 A (GOODRICH CO B F) 12 September 1997 see claims 1-5, 11, 12, 16-19, 22-27, 38 see the whole document ---	1-10, 15-19, 24-28
X,P	EP 0 836 119 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 15 April 1998 see claims 1,7 see the whole document ---	29,30
X	EP 0 789 278 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 13 August 1997 see page 11, line 10 - line 22 see page 11, line 35 - line 43 see claims 1-11 see the whole document --- -/-	1-10, 18, 19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 1998		Date of mailing of the international search report 08/01/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 240-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 240-3016		Authorized officer Martins Lopes, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-
national Application No
PCT/US 98/18353

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 140 319 A (GOODRICH CO B F) 8 May 1985 see page 6, line 19 - line 75 see claims see the whole document	1-4, 9, 10, 18, 19, 24
X	US 4 106 943 A (IKEDA HIROHARU ET AL) 15 August 1978 see claim 1 see the whole document	1-4, 9, 10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/18353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9733198 A	12-09-1997	AU 2327297 A	22-09-1997
EP 0836119 A	15-04-1998	CN 1181520 A	13-05-1998
		JP 10130340 A	19-05-1998
		JP 10153864 A	09-06-1998
EP 0789278 A	13-08-1997	JP 10111569 A	28-04-1998
EP 0140319 A	08-05-1985	US 4571375 A	18-02-1986
		CA 1250174 A	21-02-1989
		JP 60111240 A	17-06-1986
US 4106943 A	15-08-1978	JP 1083904 C	25-02-1982
		JP 50060221 A	24-05-1975
		JP 56028257 B	30-06-1981
		DE 2445395 A	10-04-1975
		GB 1484061 A	24-08-1977

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 サイクマル・ジャヤラマン
アメリカ合衆国 オハイオ州 44087 ツ
インズバーグ、ダロウ・パーク・ドライブ
9931、アパートメント 211エム

(72) 発明者 ロバート・エイ・シック
アメリカ合衆国 オハイオ州 44136 ス
トロングスビル、パメラ・ドライブ
10375

(72) 発明者 ラリー・エフ・ローデス
アメリカ合衆国 オハイオ州 44224 シ
ルバー・レイク、ビンセント・ロード
3036

(72) 発明者 ロバート・デビッド・アレン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95120 サン・ホセ、カレ・デル・コネホ
6186

(72) 発明者 リチャード・アンソニー・ディ・ピエトロ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95120 サン・ホセ、マウント・ホリー・
ドライブ 6682

(72) 発明者 トーマス・ワロウ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94587 ユニオン・シティ、ロイヤル・ア
ン・ドライブ 2656

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC08 AD01
AD03 AD07 BE00 BE10 BG00
BJ10 CB08 CB41 CC20
4J011 QA03 QA34 RA10 RA11 SA84
SA87 TA07 UA01 UA04 WA01
4J032 CA34 CA43 CA45 CC03 CD02
CD08
4J100 AK32Q AK32R AR09P AR09Q
BA04P BA04Q BA10P BA10Q
BA12P BA12Q BA16P BA16Q
BA20P BA20Q BA22P BA22Q
BC03P BC03Q BC04P BC04Q
BC09P BC09Q BC53P BC53Q
BC58P BC58Q CA01 CA03
CA04 JA38